

# Olefinmetathese

## Synthese und Mechanismus von Ruthenium-NHC-Komplexen

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Tim Vorfalt aus Rüsselsheim

Mai 2010 — Darmstadt — D 17



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Fachbereich Chemie  
AK Plenio

Olefinmetathese

Synthese und Mechanismus von Ruthenium-NHC-Komplexen

Genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Tim Vorfalt aus Rüsselsheim

1. Gutachten: Prof. Dr. Herbert Plenio

2. Gutachten: Prof. Dr. Rolf Schäfer

Tag der Einreichung: 07.04.2010

Tag der Prüfung: 31.05.2010

Darmstadt — D 17



*Meinen Eltern, meiner Freundin*



---

*„Mehr als die Vergangenheit interessiert mich die Zukunft, denn in ihr gedenke ich zu leben.“*

Albert Einstein

---



---

Die vorliegende Arbeit wurde am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr. H. Plenio in der Zeit von April 2005 bis März 2010 erstellt.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht:

T. Vorfalt, S. Leuthäuser, H. Plenio „A  $[(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(\text{CHPh})]$  complex for Efficient formation of Sterically Hindered Olefins by Ringclosing Metathesis“ *Angewandte Chemie Int. Ed.* **2009**, 48, 5191 - 5194.

T. Vorfalt, K. J. Wannowius, H. Plenio „Probing the Mechanism of Olefin Metathesis in Grubbs-Hoveyda and Grela Type Complexes“, zur Veröffentlichung eingereicht.

---

---

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all den Menschen danken, die mir mit fachlichem als auch persönlichem Rat zur Seite standen und viel zum Gelingen dieser Doktorarbeit beigetragen haben. Ganz besonderer Dank an meine Eltern, ohne die das Studium und die Doktorarbeit in dieser Form gar nicht möglich gewesen wäre. Vielen Dank für Eure Unterstützung.

Vielen Dank an Herrn Prof. Dr. Herbert Plenio für die Bereitstellung dieser spannenden Thematik auf dem Gebiet der Olefinmetathese und die gute Betreuung in Form von Diskussionen und neuen Ideen oder Anregungen.

Auch einen Dank an alle Kollegen die inzwischen schon längere Zeit mit der Promotion abgeschlossen haben, aber mich über einen großen Zeitraum meiner Promotion begleitet haben. Dazu gehören besonders Dr. Christoph Fleckenstein, Dr. Steffen Leuthäuser, Dr. Dirk Schöps, Dr. Markus an der Heiden, Dr. Holger Weychardt, Dr. Volodymyr Sashuk und Dr. Axel Kollhöfer. Ihnen allen danke ich für die schöne Zeit während der Promotion und die lustigen Stunden im Labor, aber auch für ihren persönlichen und fachlichen Rat. Insbesondere meinem langjährigen Laborpartner Holger möchte ich für die schöne Zeit danken, in der ich viel von ihm lernen konnte.

Mein Dank geht weiterhin an die bestehende Arbeitsgruppe und damit an Dipl.-Ing. Jan Pschierer, Dipl.-Ing. Lars Peeck, Dipl.-Ing. Stefanie Wolf, Dipl.-Ing. Marc Schilz und Dipl. Chemiker Vasco Thiel. An Marc Schilz einen besonderen Dank für die schöne Zeit im gemeinsamen Labor.

Ganz besonderer Dank auch an Dr. Klaus Wannowius, der mich bei meiner Forschung mit großer Hingabe unterstützte und immer ein offenes Ohr für meine Probleme hatte. Einen großen Dank an Ellen Pfeifer, die immer viel gute Laune in den Laboralltag gebracht hat und weiterhin viel Verwaltungsarbeit von uns fern hielt.

Noch einen großen Dank an Dr. Jörg Engstler, mit dem ich immer spannende Diskussionen hatte und interessante Duelle bei unserem wöchentlichen Squashabend.

Auch die Mitarbeiter des Instituts verdienen meinen Dank für ihre stetige Unterstützung. Dazu gehören: Annette Przewosnik (NMR und Bestellung von Chemikalien), Fred Toran (Chemikalienausgabe), Alexander Sturm (Hausmeister)

Ein letzter großer Dank geht an meine Freundin Susann, die gerade beim Zusammenschreiben der Arbeit eine große Hilfe war und mich immer wieder motivieren konnte.

Alle diese Menschen haben dabei geholfen, dass diese Promotion erfolgreich zum Ende gebracht werden konnte - Herzlichen Dank nochmal an Alle!

---

---

## Inhaltsverzeichnis

---

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Allgemeiner Teil</b>   | <b>4</b>  |
| 2.1      | Auszüge aus der Geschichte der Olefinmetathese . . . . .                      | 4         |
| 2.2      | Grundlagen der Ruthenium-katalysierten Olefinmetathese . . . . .              | 11        |
| 2.3      | N-heterozyklische Carbene (NHC) . . . . .                                     | 15        |
| 2.3.1    | Allgemeines zu NHC-Liganden . . . . .   | 15        |
| 2.3.2    | Donoreigenschaften von NHC-Liganden . . . . .                                 | 16        |
| 2.4      | Neuere Katalysatoren für die Olefinmetathese . . . . .                        | 19        |
| 2.5      | Mechanismus der Olefinmetathese . . . . .                                     | 23        |
| 2.5.1    | Anerkannter Mechanismus für Grubbs I- und Grubbs II-Komplexe .                | 24        |
| 2.5.2    | Untersuchungen des Mechanismus der RCM mit Grubbs-Hoveyda-Komplexen . . . . . | 27        |
| 2.6      | Ringschlussmetathese sterisch anspruchsvoller Substrate . . . . .             | 30        |
| <b>3</b> | <b>Aufgabenstellung</b>   | <b>33</b> |
| <b>4</b> | <b>Entwicklung eines neuartigen <i>Bis</i>-NHC-Ruthenium-Komplexes</b>        | <b>35</b> |
| 4.1      | Darstellung elektronenarmer NHC-Liganden . . . . .                            | 37        |
| 4.1.1    | Charakterisierung des Donorvermögens . . . . .                                | 39        |
| 4.1.1.1  | Darstellung der Iridium-NHC-Komplexe . . . . .                                | 39        |
| 4.1.1.2  | Diskussion der elektrochemischen und IR-spektroskopischen Analysen . . . . .  | 41        |
| 4.1.2    | Darstellung des <i>Bis</i> -NHC-Komplexes . . . . .                           | 43        |
| 4.2      | Katalyse . . . . .  | 47        |
| 4.2.1    | RCM . . . . .   | 47        |
| 4.2.2    | Enin-Metathese . . . . .  | 55        |
| 4.2.2.1  | Kreuz-Enin-Metathese . . . . .  | 55        |
| 4.2.2.2  | Intramolekulare Enin-Metathese . . . . .                                      | 60        |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| <b>5</b> | <b>Untersuchungen zum Mechanismus der RCM mit Grubbs-Hoveyda-Katalysatoren mittels UV-VIS- bzw. Fluoreszenz-Spektroskopie</b> | <b>66</b>  |
| 5.1      | Untersuchungen mittels Fluoreszenz-Spektroskopie . . . . .  | 67         |
| 5.1.1    | Grundlagen der Fluoreszenz . . . . .  | 67         |
| 5.1.2    | Fluoreszenz und Katalyse . . . . .  | 69         |
| 5.1.3    | Einführung einer Fluoreszenzmarkierung in den Grubbs-Hoveyda-Komplex . . . . .  | 70         |
| 5.1.4    | Katalyse . . . . .  | 72         |
| 5.1.5    | Fluoreszenzmessungen . . . . .  | 74         |
| 5.1.6    | Kinetische Auswertung . . . . .   | 79         |
| 5.2      | Untersuchungen mittels UV-VIS-Spektroskopie . . . . .   | 82         |
| 5.2.1    | UV-VIS-Messungen mit Grubbs-Hoveyda- oder Grela-Komplexen - Spektrale Eigenschaften . . . . .                                 | 82         |
| 5.2.2    | Kinetische Auswertung der UV-VIS-Spektren . . . . .   | 84         |
| 5.2.3    | Messungen und Auswertung mit DEDAM als Substrat . . . . .   | 86         |
| 5.2.3.1  | Grubbs-Hoveyda-Komplex . . . . .  | 87         |
| 5.2.3.2  | Grela-Komplex . . . . .   | 89         |
| 5.2.3.3  | Vergleich und Interpretation der Ergebnisse aus den UV-VIS-Messungen mit DEDAM . . . . .                                      | 90         |
| 5.2.4    | Messungen und Auswertung mit Ethylvinylether . . . . .  | 94         |
| 5.2.4.1  | Grubbs-Hoveyda-Komplex . . . . .  | 95         |
| 5.2.4.2  | Grela-Komplex . . . . .   | 99         |
| 5.2.4.3  | Vergleich und Interpretation der Ergebnisse aus den UV-VIS-Messungen mit EVE . . . . .  | 101        |
| 5.2.5    | Reaktionen mit Tricyclohexylphosphin - Identifikation der Zwischenstufe <b>B</b> . . . . .                                    | 104        |
| 5.2.5.1  | UV-VIS-Messungen am Grubbs-Hoveyda- und Grela-Komplex mit PCy <sub>3</sub> . . . . .  | 105        |
| 5.2.5.2  | NMR-Spektroskopie . . . . .   | 109        |
| <b>6</b> | <b>Zusammenfassung</b>  | <b>114</b> |
| 6.1      | Herstellung eines neuartigen <i>Bis</i> -NHC-Komplexes . . . . .  | 114        |
| 6.2      | Untersuchung des Mechanismus der RCM-Reaktion mittels <i>in situ</i> UV-VIS- und Fluoreszenz-Spektroskopie . . . . .          | 116        |

|               |  |            |
|---------------|--|------------|
| <b>7</b>      | <b>Experimental Part</b>   | <b>120</b> |
| 7.1           | <i>Bis</i> -NHC Part . . . . .   | 121        |
| 7.1.1         | Synthesis . . . . .  | 121        |
| 7.1.2         | General Procedure for RCM screening reactions . . . . .                    | 124        |
| 7.1.3         | General Procedure for Cross-Enin-Metathesis reactions . . . . .            | 125        |
| 7.1.4         | Analytic data for Cross-Enin-Metathesis products . . . . .                 | 125        |
| 7.1.5         | General Procedure for Enin-Metathesis reactions . . . . .                  | 129        |
| 7.1.6         | Synthesis of Enin-Metathesis substrates . . . . .                          | 129        |
| 7.1.7         | NMR-Data for Enin-Metathesis products . . . . .                            | 131        |
| 7.2           | Fluorescence- and UV-VIS-Part . . . . .                                    | 133        |
| 7.2.1         | Synthesis . . . . .  | 133        |
| 7.2.2         | General procedure for fluorescence experiments . . . . .                   | 134        |
| 7.2.3         | General procedure for UV-VIS experiments . . . . .                         | 134        |
| <b>Anhang</b> |  | <b>136</b> |
| <b>A</b>      | <b>Formale Kinetik zur Analyse der UV-VIS- und Fluoreszenz-Daten</b>       | <b>136</b> |
| <b>B</b>      | <b>Fluoreszenzspektren und -zeitverläufe</b>                               | <b>140</b> |
| <b>C</b>      | <b>UV-VIS-Spektrenscharen und Absorbanz-Zeit-Verläufe</b>                  | <b>142</b> |
| <b>D</b>      | <b>Gaschromatogramme - Kreuz-Enin-Metathese</b>                            | <b>155</b> |
| <b>E</b>      | <b>NMR-Daten für die Reaktion von Grela-Komplex 33 mit PCy<sub>3</sub></b> | <b>159</b> |
|               | <b>Literaturverzeichnis</b>  | <b>162</b> |

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

|               |  |
|---------------|--|
| $\Delta E$    | Differenz Oxidations- /Reduktionswelle       |
| $\epsilon$    | molarer Extinktionskoeffizient               |
| $\lambda$     | Wellenlänge                                  |
| $\sigma$      | Hammett-Parameter                            |
| $^t\text{Bu}$ | tert-Butyl                                   |
| $i\text{-Pr}$ | iso-Propyl                                   |
| Abb.          | Abbildung                                    |
| Ac            | Acetyl                                       |
| ADMET         | Acyclische-Diene-Metathesis-Polymerisation   |
| Ar            | Aryl   |
| Bu            | Butyl  |
| bzw.          | beziehungsweise                              |
| ca.           | circa  |
| CM            | Kreuzmetathese                               |
| COD           | Cylcooctadien                                |
| CV            | Cyclovoltammetrie                            |
| Cy            | Cyclohexyl                                   |
| d             | dublett                                      |
| DEDAM         | Diethyldiallylmalonat                        |
| DMAP          | Dimethyldiaminopyridin                       |
| DMF           | N,N-Dimethylformamid                         |
| E             | Redoxpotential                               |
| $E_{1/2}$     | Halbstufenpotential                          |
| Eq.           | Äquivalente                                  |
| Et            | Ethyl  |
| EVE           | Ethylvinylether                              |
| EWG           | electron withdrawing group                   |
| GC            | Gaschromatographie                           |
| ges.          | gesättigt                                    |
| IMes          | N,N'-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-imidaolylden |
| IR            | Infrarot                                     |
| J             | Kopplungskonstante                           |
| k             | Geschwindigkeitskonstante                    |

---

|                    |   |
|--------------------|---|
| L                  | Ligand  |
| m                  | multiplet   |
| Me                 | Methyl  |
| Ms                 | Mesylat   |
| NHC                | <i>N</i> -Heterocyclisches Carben                             |
| NHC <sub>ewg</sub> | NHC mit elektronenziehenden Gruppen                           |
| NMR                | Nuclear-Magnetic-Resonance                                    |
| NOE                | Nuclear-Overhauser-Effect                                     |
| NOESY              | Nuclear-Overhauser-Effect-Spectroscopy                        |
| PDI                | Polydispersitätsindex   |
| Ph                 | Phenyl  |
| ppm                | parts per million   |
| q                  | quartet   |
| RCM                | Ringschlussmetathese  |
| ROM                | Ringöffnende Metathese  |
| ROMP               | Ringöffnende Metathese-Polymerisation                         |
| RT                 | Raumtemperatur  |
| s                  | singulett   |
| sep                | septett   |
| SIMes              | <i>N</i> - <i>N'</i> -Bis(2,6-dimethylphenyl)-imidazolinylden |
| T                  | Temperatur  |
| TEP                | Tolman-Electronic-Parameter                                   |
| THF                | Tetrahydrofuran   |
| TLC                | Thin-Layer-Chromatography                                     |
| Ts                 | Tosylat   |
| unges.             | ungesättigt   |
| UV                 | ultraviolett  |
| VIS                | visible   |
| vs.                | versus  |
| z.B.               | zum Beispiel  |

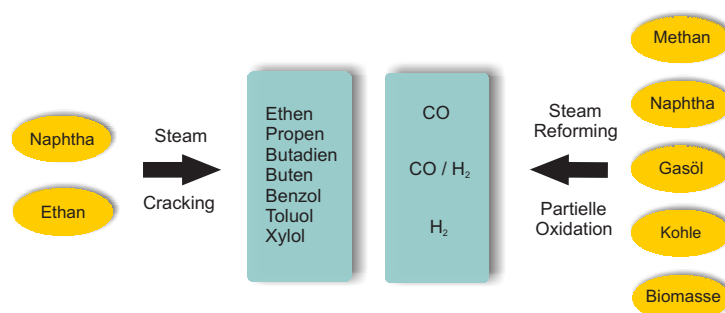
---

## 1 Einleitung

---

Die chemische Industrie produziert gegenwärtig eine Fülle an Produkten, ohne die unser tägliches Leben nicht mehr denkbar wäre. Die Produktpalette reicht dabei von Lacken und Kunststoffen bis hin zu Pflanzenschutzmitteln oder Medikamenten.

Die größten Kohlenstoffquellen stellen dabei das Erdöl und das Erdgas dar. Mittels Steamreforming oder partieller Oxidation lässt sich hieraus Synthesegas (eine Mischung von Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff) herstellen. Durch Steamcracking sind die Olefine (Ethen, Propen, Buten) und Aromaten zugänglich. Die Aufgabe der chemischen Industrie besteht nun darin, diese Bausteine möglichst effizient zu hochmolekularen Verbindungen umzuwandeln. Dabei sollte die Anzahl der Syntheseschritte möglichst gering gehalten werden, um so eine möglichst hohe Wertschöpfung zu erreichen.

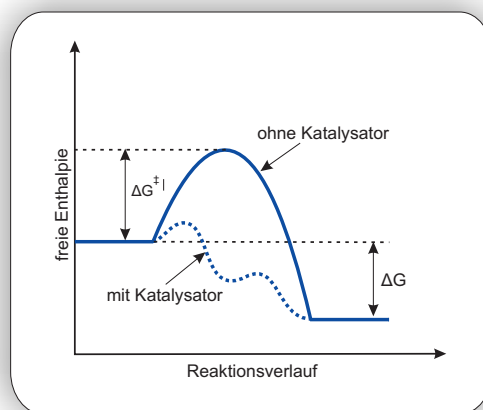


**Abbildung 1.1:** Kohlenstoffquellen und deren Umwandlung in niedermolekulare Bausteine.

Die Katalyse spielt dabei eine zentrale Rolle. Nach einer Schätzung durchlaufen 90% aller Produkte im Laufe ihrer Herstellung mindestens eine katalysierte Reaktionsstufe. Als Katalyse bezeichnet man die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion mittels eines Katalysators, wobei das thermodynamische Gleichgewicht nicht beeinflusst wird. Der Katalysator senkt die Aktivierungsenergie und ermöglicht neue Reaktionswege mit anderen Intermediaten (Abbildung 1.2). Man unterscheidet dabei grundsätzlich zwei Typen von Katalyse. In der homogenen Katalyse liegen Katalysator und Substrat in der gleichen Phase vor, liegen sie in unterschiedlichen Phasen vor, spricht man von heterogener Katalyse.

Während ein Großteil der chemischen Prozesse in der Industrie heterogen katalysiert ablaufen, spielt auch die homogene Katalyse eine immer größere Rolle. Durch ihre, im Vergleich zu heterogen katalysierten Reaktionen höhere Selektivität fallen wenig Nebenprodukte an, was Kosten spart und die Umwelt weniger belastet.<sup>1</sup>

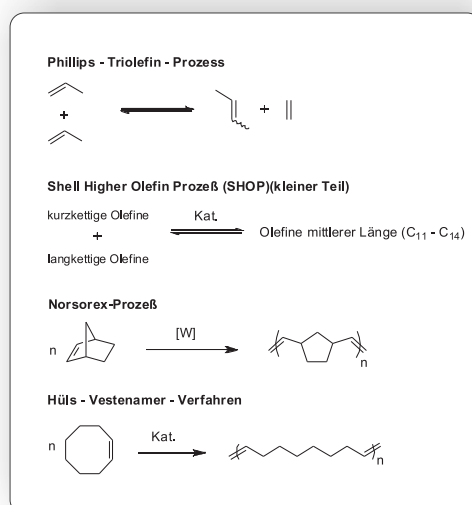




**Abbildung 1.2:** Energieprofil einer katalysierten und unkatalysierten Reaktion.

Oxidations- oder Reduktionsreaktionen laufen verstärkt heterogen katalysiert ab. Die Stärke der homogenen Katalyse liegt vor allem in der enantioselektiven Hydrierung. Das bekannteste Beispiel stellt hier die Hydrierung mit dem Wilkinson-Katalysator dar.<sup>2</sup> Desweiteren nimmt neben der klassischen Palladium-Katalyse zur Knüpfung neuer C-C Bindungen (Sonogashira-, Heck- und Suzuki-Kupplungs-Reaktion) auch die Olefinmetathese eine immer wichtigere Stellung ein.

In der chemischen Industrie existierten schon früh großtechnische Prozesse, die auf der Olefinmetathese basieren.<sup>3</sup> Zu ihnen zählt der „Phillips-Triolefin-Prozess“, bei dem Propen per Molybdän-Katalyse in ein Gemisch aus Ethen und 2-Buten umgewandelt wird.<sup>4</sup>



**Abbildung 1.3:** Wichtige Prozesse der Industrie, in denen die Olefinmetathese eine Rolle spielt.

---

Die weitaus größte Anwendung findet die Metathese allerdings als Teil des „Shell-Higher-Olefin-Prozess“ (SHOP). In diesem Prozess werden ausgehend von Ethen  $C_{10}$  -  $C_{18}$ -Olefine hergestellt. Die Olefinmetathese tritt dabei in einem Reaktionsschritt auf. Vor und nach der Oligomerisierung von Ethen durch Nickelkatalyse werden die länger- und kürzerkettigen Olefine mittels Metathese zu  $C_{11}$  -  $C_{14}$ -Körpern umgewandelt. Seit der Einführung des SHOP-Verfahrens in der Industrie im Jahre 1979 wurden viele Anlagen mit einer Gesamtkapazität von ca. 100000 Jahrestonnen aufgebaut.

Ein weiteres wichtiges Standbein der Olefinmetathese ist die Olefinpolymerisation. Zu den wichtigen Verfahren zählen hierbei der Norsorex-Prozess der Firma Zeon Europe und die Herstellung von Vestenamer<sup>®</sup> der Evonik GmbH.

---

## 2 Allgemeiner Teil

---

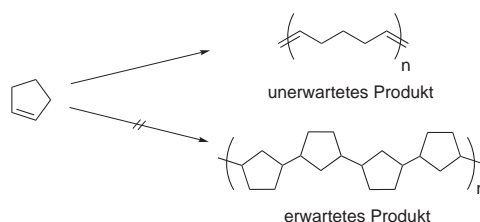
### 2.1 Auszüge aus der Geschichte der Olefinmetathese

---

Die Anfänge der Olefinmetathese gehen bis in die Mitte des zwanzigsten Jahrhunderts zurück. Damals war das Prinzip in der Polymerchemie bereits bekannt, doch erst in jüngster Zeit entwickelte sich die Metathese vor allem durch die Entwicklung neuer Katalysatoren zu einer universellen Synthesemethode.

Die moderne Polymerchemie basiert unter anderem auf einer zufälligen Entdeckung von *Ziegler* in Mülheim.<sup>5</sup> Ziegler untersuchte damals die Verwendung von Alkylaluminiumkomplexen zur Oligomerisierung von Ethen, um damit Schmieröle herzustellen. Bei einer Reaktion stellte er fest, dass als Produkt 1-Buten statt der üblichen Oligomerketten ( $C_{10}$ - $C_{20}$ ) entstanden war. Eine Analyse des Katalysators zeigte Verunreinigungen von Nickel. Tatsächlich konnte gezeigt werden, dass der Zusatz von Nickelsalzen die Reaktion zu 1-Buten verursacht. Aus den Arbeiten von *Ziegler* und auch *Natta* entstand eine vielfältige Chemie der Polymere, die unter anderem eine neue Form des Polyethens hervorbrachte. Dafür wurden beide im Jahr 1963 mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt.<sup>6,7</sup>

Im Jahr 1956 machte *Herbert Eleutrio* von DuPont eine interessante Beobachtung. Bei der Polymerisation von Cyclopenten mit einem Katalysator auf Wolfram- oder Molybdänbasis zeigte sich, dass entgegen der Erwartung, nicht das Aufspalten der Doppelbindung, sondern die Öffnung des Rings zu hochmolekularen ungesättigten Polymeren führte (Abbildung 2.1).



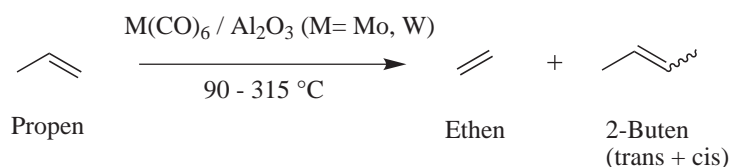
**Abbildung 2.1:** Polymerisation von Cyclopenten mit dem damals erwarteten gesättigten und dem tatsächlich isolierten ungesättigten Produkt.

So war es erstmals möglich, nicht nur terminal ungesättigte und gasförmige Monomere wie Ethen und Propen, sondern auch cyclische Olefine zu polymerisieren.<sup>8</sup>

1964 berichteten *R. L. Banks* und *G. C. Bailey* von der *Phillips Petroleum Co. Bartlesville, Oklahoma* in einer Veröffentlichung von einem neuartigen katalytischen Prozess.<sup>9</sup>

„A new catalytic disproportionation reaction is described in which linear olefins of three to eight carbon atoms were converted to homologs of shorter and longer carbon chains. Approximately equal molar quantities of olefins with carbon chains shorter and longer than the feed were produced. Catalysts for the reaction consisted of molybdenum hexacarbonyl, tungsten hexacarbonyl and molybdenum oxide supported on alumina.“

Sie beobachteten bei der Reaktion von Propen mit einem Katalysator die Bildung verschiedener länger- und kürzerkettiger Olefine. Als Katalysatoren dienten dabei Molybdänhexacarbonyl, Wolframhexacarbonyl oder Molybdän(VI)oxid auf Aluminiumoxid geträgert.



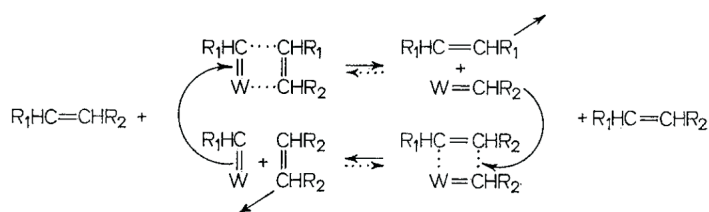
**Abbildung 2.2:** Disproportionierung von Propen zu Ethen und Buten.<sup>10</sup>

Da bei der Umwandlung des Olefins stets äquimolare Mengen der Produkte entstanden und keine Dimerbildung beobachtet werden konnte, bezeichneten sie die Reaktion als Olefin-Disproportionierung.<sup>9</sup>

Nur drei Jahre später veröffentlichte die *Goodyear Tire and Rubber Company* die Reaktion von 2-Penten mit einem homogenen Katalysator auf Wolframbasis zu einer Mischung aus 2-Buten, 2-Pentene und 3-Hexene. *Nissim Calderon* und seine Mitarbeiter bei *Goodyear* nannten die Reaktion erstmals „Olefinmetathese“. <sup>10,11</sup> Die Reaktion verlief sehr selektiv ab. Unklar war jedoch die genaue chemische Struktur des Katalysators (Oxidationsstufe des Metalls und die Liganden).

In den 70er Jahren wurden einige Vorschläge zum Mechanismus der Olefinmetathese publiziert. Zu erwähnen sind dabei die Arbeiten der Gruppen von *Casey*,<sup>12</sup> *Chauvin*,<sup>13</sup> *Dolgoplosk*<sup>14</sup>, *Grubbs*<sup>15</sup> und *Katz*<sup>16</sup>.

#### *Réaction de disproportion*

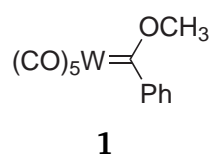


**Abbildung 2.3:** Mechanismus der Olefinmetathese nach Chauvin.<sup>13</sup>

*Chauvin* war es schließlich, der den Zusammenhang verschiedener Beobachtungen erkannte und den noch heute anerkannten Mechanismus für die Olefinmetathese (Abbildung 2.3) vorschlug. Es bildet sich ein Metallcarben, welches über eine Metallacyclobutan-Zwischenstufe ein neues Olefin, sowie ein neues Metallcarben bildet. Auf diese Weise tauschen zwei der Reste ihren Platz.

Allerdings gab es zu dieser Zeit keine Metallcarben-Komplexe, die effizient mit Olefinen eine solche Reaktion eingingen.

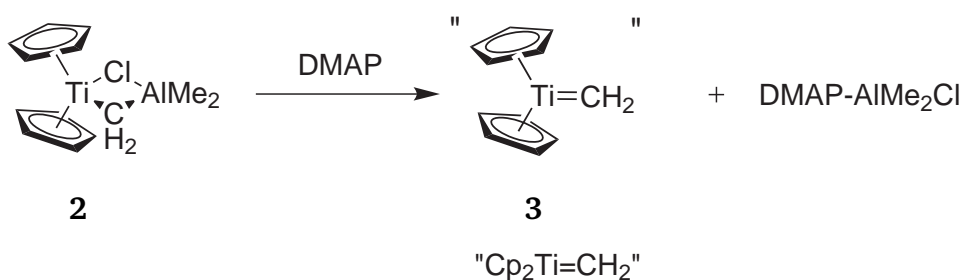
Den ersten isolierten Carben-Metallkomplex stellte *E.O. Fischer* bereits im Jahr 1964 vor.<sup>17</sup> In dem von *Fischer* isolierten Komplex **1** liegt das Wolfram in einer niedrigen Oxidationsstufe vor. Man bezeichnet es heute als „Fischer-Carben“, weil in direkter Nachbarschaft zur Carben-Bindung ein starker  $\pi$ -Akzeptor gebunden ist.



**Abbildung 2.4:** Erster Metallcarben-Komplex.

Komplexe dieser Art waren allerdings nicht in der Lage, die Olefinmetathese zu katalysieren. Auf Grundlage von *Fischers* Arbeit konnte jedoch viel über die Chemie der Metallcarben-Komplexe gelernt werden.

Erst *Fred Tebbe*, ein Kollege von *Schrock* bei DuPont, stellte das erste funktionierende und wohldefinierte System für die Olefinmetathese vor, das sogenannte Tebbe-Reagenz. Dieser auf Titan basierende Komplex **3** (siehe Schema 2.1) stellt eine Metallcarben dar, welches Wittig-Reaktionen vermittelt, aber auch Aktivität in der Metathese aufweist.<sup>18</sup>

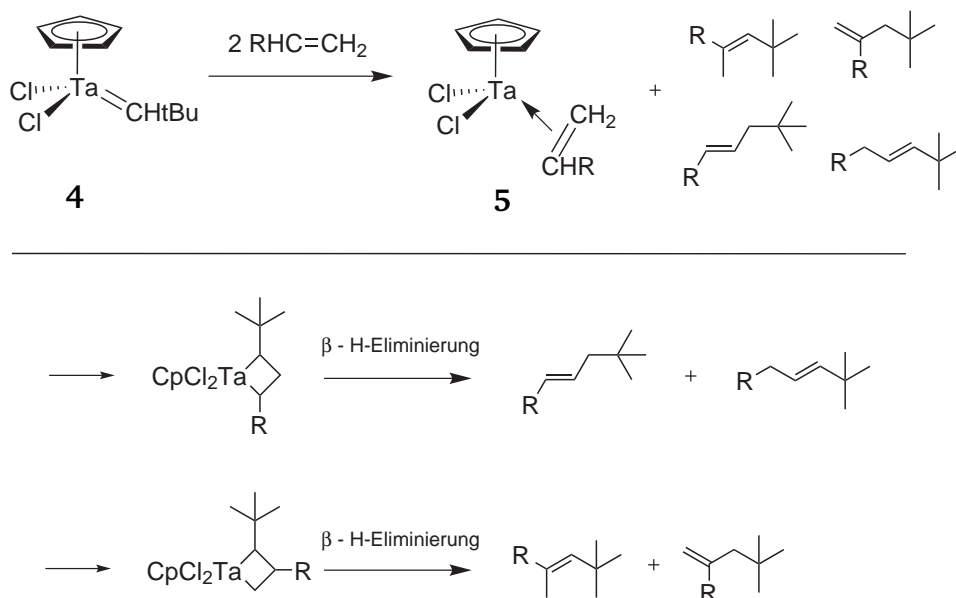


**Schema 2.1:** Synthese des Tebbe-Reagenz.

Der entscheidende Schritt zur Synthese des Metallcarbens **3** war die Verwendung von Dimethylaminopyridin (DMAP) zum Abspalten des Aluminium-Liganden.

*Richard Schrock*, der damals bei DuPont beschäftigt war, verfolgte diese Entwicklungen und begann nach seinem Wechsel zum MIT (Massachusetts Institute of Technology, Boston) mit der Erforschung von Tantal-Alkyliden-Komplexen und deren Eignung als

Katalysator in der Olefinmetathese. Im Gegensatz zu den Fischer-Carbenen liegt das Tantal hier in einer hohen Oxidationsstufe vor. Es war bis dato nicht bekannt, dass Tantalkomplexe die Metathese von Olefinen oder die Polymerisation von Acetylenen katalysieren.



**Schema 2.2:** Metallacyclobutan eines Tantal-Komplexes und dessen Umlagerung.

Schrock erkannte, dass elektronenarme Tantal- oder Niob-Alkyliden-Komplexe (wie 4) glatt mit Olefinen zu Metallacyclobutan reagieren können. Allerdings lagert sich diese Zwischenstufe über eine  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung (siehe Schema 2.2) schnell um und die gewünschte Alkyliden-Kettenreaktion setzt nicht ein. Folglich wird kein Metathese-Produkt beobachtet.<sup>19</sup>

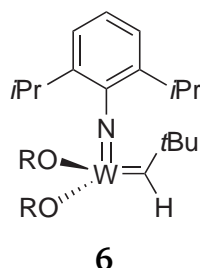
Eine Weiterentwicklung des Tantal-Komplexes 4, in dem die Chlorid-Liganden durch *tert*-Butoxid-Liganden ersetzt wurden, war geeignet, die Olefinmetathese zu katalysieren. Mit *cis*-Penten konnten mehrere Dutzend Katalysezyklen beobachtet werden.<sup>20</sup>

Aus Erfahrungen mit den Tantal-Komplexen folgerte Schrock:

- Alkyliden-Komplexe in hohen Oxidationsstufen des Metalls existieren und können isoliert werden.
- Alkoxide sind im Vergleich zu den Chlorid-Liganden besser in der Lage, die Olefinmetathese positiv zu beeinflussen.
- Elektronenarme und pseudo-tetraedrische Alkyliden-Komplexe mit ausschließlich kovalenten Bindungen können stabil sein.

Wahrscheinlich stellt ein solcher Alkyliden-Komplex in allen bis dato verwendeten Katalysatorsystemen die aktive Spezies dar.

Von diesen Erfahrungen motiviert, wechselte *Schrock* von der Tantal- zur Wolfram-Chemie und entwickelte einen neuartigen Olefinmetathese-Katalysator **6**.

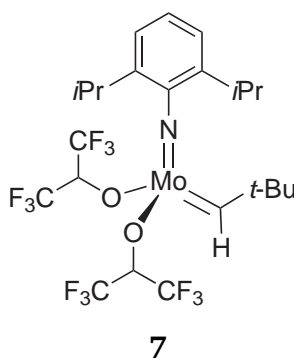


**Abbildung 2.5:** Wolfram-Carben-Komplex zur Katalyse in der Olefinmetathese.

In dem neuen Komplex **6** waren die Alkoxid-Liganden wiederzufinden. Neu dazu gekommen war der Imido-Ligand, der den Komplex in hoher Oxidationsstufe stabilisieren und sterisch abschirmen sollte, weil festgestellt wurde, dass sich Komplexe ohne sterische Abschirmung in Lösung schnell zersetzen.<sup>21</sup>

Der Komplex katalysierte die Olefinmetathese zwar besser als alles zuvor, wobei die Aktivität mit steigendem Elektronenzug der Reste R anstieg. Allerdings war die Wolframacyclobutan-Zwischenstufe teils so stabil, dass die Abspaltung des Olefins ausblieb und der Komplex blockiert war. Es gelang auf diesem Weg, die von *Chauvin* postulierte Metallacyclobutan-Zwischenstufe zu isolieren und eine Röntgenstrukturanalyse durchzuführen.<sup>22</sup>

Da die Metall-Ligand-Bindung in Molybdän-Komplexen schwächer ist, ging man davon aus, dass ein Molybdäacyclobutan besser in der Lage sein sollte, das Olefin wieder abzuspalten. Es wurde versucht, einen Molybdänkomplex analog zu dem Wolframkomplex **6** zu synthetisieren. Dies gelang mit der Synthese des neuartigen Molybdänkomplexes **7** (Abbildung 2.6), der den Wolframkomplexen sehr ähnlich ist.

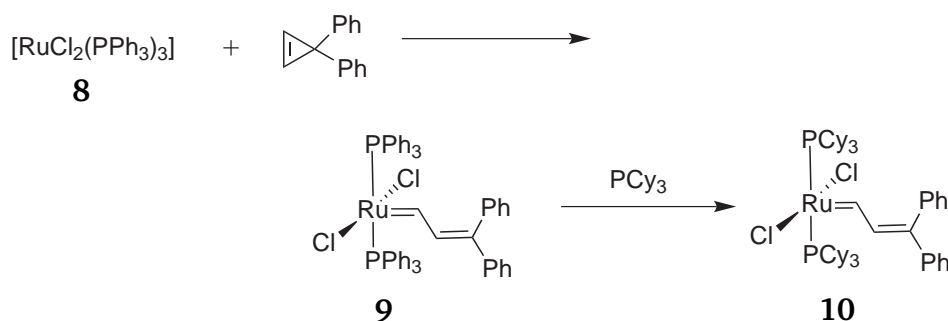


**Abbildung 2.6:** Einer der ersten Molybdän-Alkylidenkomplexe für die Olefinmetathese.

Dieser zeigte in der Katalyse in der Tat bessere Aktivität und bildet heute das Grundgerüst für eine vielfältige und moderne Chemie der Molybdän-katalysierten Olefinmetathese.<sup>23–26</sup>

Der Nachteil der Wolfram- und Molybdän-Komplexe ist allerdings ihre aufwendige Herstellung, die durch ihre Empfindlichkeit gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit begründet ist. Betroffen hiervon sind die Komplexe der frühen Übergangsmetalle, die alle eine hohe Oxophilie besitzen und daher nicht mit allen funktionellen Gruppen vereinbar sind. Das Ziel war also, Katalysatoren zu entwickeln, die weniger empfindlich sind und funktionelle Gruppen im Substrat besser tolerieren können.

Bei Arbeiten zur lebenden Polymerisation fanden *Robert Grubbs* und seine Mitarbeiter heraus, dass auch  $\text{RuCl}_3$  einen geeigneten Katalysator für die Polymerisation darstellt, dessen Aktivität aber äußerst gering war. Bei Verwendung von  $\text{Ru(II)}$ -Komplexen wie  $\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$  hingegen zeigte sich eine viel höhere Aktivität in der Polymerisationsreaktion. Jedoch bildete nur ein kleiner Teil des Katalysators aktive Spezies.<sup>27</sup> Eine Optimierung des Systems war unmöglich, da die Struktur des aktiven Katalysators unbekannt war. Aus vorangegangenen Arbeiten wurde angenommen, dass die Metathese über Metallcarbene abläuft. Aus diesem Grund versuchte man gezielt, Ruthenium-Carben-Komplexe darzustellen.

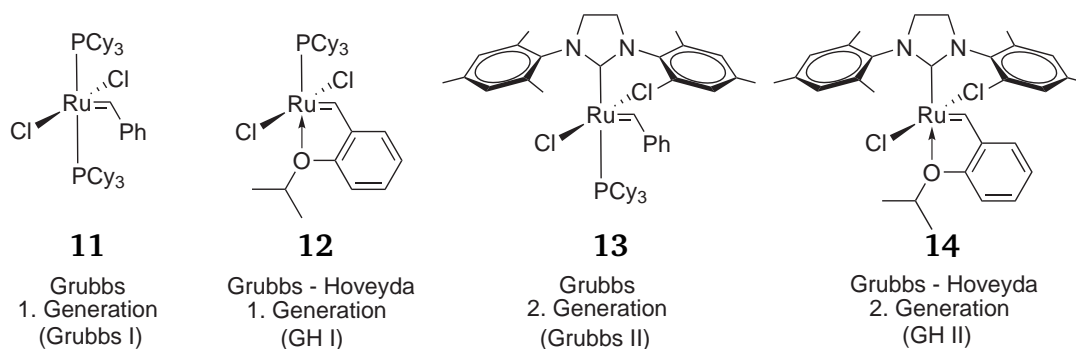


**Schema 2.3:** Darstellung des ersten Rutheniumcarben-Komplexes zur Olefinmetathese.<sup>28</sup>

Dazu wurde Dichlorotris(triphenylphosphin)ruthenium(II) (**8**) mit einem Cyclopropenderivat umgesetzt (siehe Schema 2.3). Man erhielt zunächst den Carben-Komplex **9**, welcher später mit Tricyclohexylphosphin ( $\text{PCy}_3$ ) zum stabilen Komplex **10** umgewandelt werden kann.

Der neue Katalysator **10** war den auf Molybdän-basierenden Katalysatoren insofern bereits überlegen, indem er nicht mehr so sensibel gegenüber Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit war und eine Toleranz gegenüber den meisten funktionellen Gruppen zeigte.<sup>28,29</sup> Diese Entdeckung schaffte die Grundlage für viele neue aktive und sehr stabile Ruthenium-Katalysatoren. Eine Auswahl dieser Ruthenium-Komplexe ist in Abbildung 2.7 dargestellt.





**Abbildung 2.7:** Grubbs - Komplexe im Überblick.

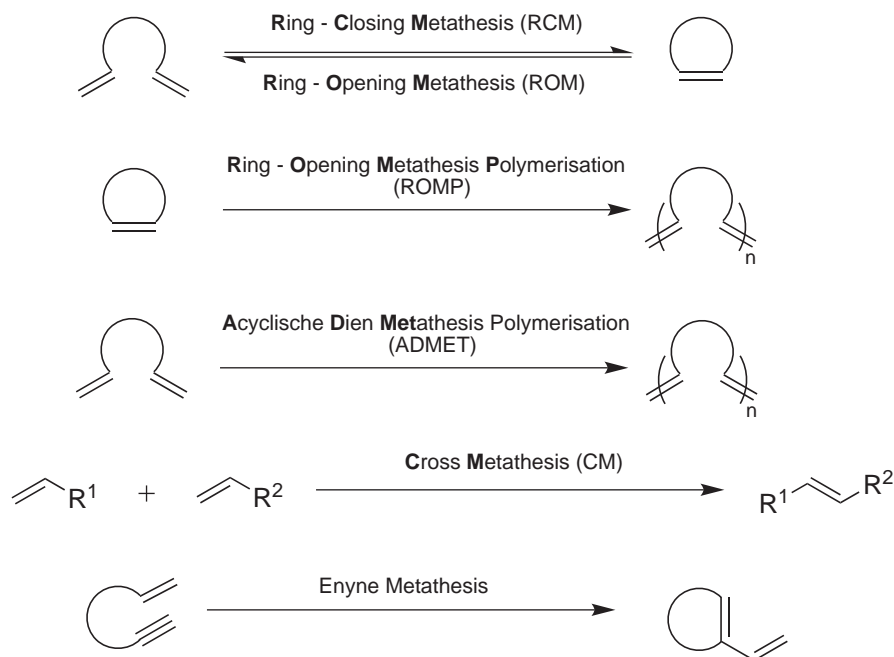
Wie an den Namen der Komplexe bereits zu erkennen ist, war es die Arbeitsgruppe um *Grubbs*, die eine Vielzahl an Ruthenium-Komplexen für die Olefinmetathese entwickelte. Die Verwendung von funktionellen Gruppen oder Substitutionen an der Doppelbindung des Substrats war mit einem Grubbs I-Komplex nur sehr beschränkt möglich. Eine deutliche Verbesserung wurde erreicht, als ein Phosphin-Ligand durch ein *N*-heterozyklisches Carben (NHC) ausgetauscht wurde. Diese unter dem Namen „Grubbs II“ (Grubbs 2. Generation) bekannten Komplexe, die fast zeitgleich von *Nolan*<sup>30</sup>, *Grubbs*<sup>31</sup>, *Fürstner* und *Hermann*<sup>32</sup> vorgeschlagen wurden, tolerieren mehr funktionelle Gruppen und zeigen eine höhere Stabilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Dies führte letztlich zu einer gesteigerten Aktivität in der Katalyse. Durch den eingeführten NHC-Ligand werden die Komplexe im Vergleich zu ihrem Vorgänger, dem Grubbs I-Komplex, enorm stabiler und weniger empfindlich.

Eine weitere Verbesserung der Stabilität konnte durch den Austausch des zweiten Phosphin-Liganden gegen einen chelatisierenden Isopropoxybenzyliden-Liganden erreicht werden. Dieser unter dem Namen „Grubbs - Hoveyda 2. Generation“ (GH II, 14) bekannte Komplex lässt sich, im Vergleich zu seinen Vorläufern Grubbs I und Grubbs II, problemlos chromatographieren und ist an Luft bzw. unter Feuchtigkeit stabil.

In den folgenden Jahren wurden zahlreiche neue Komplexe erforscht die sowohl in Stabilität und Aktivität als auch im Einsatz für schwere (sterisch anspruchsvolle oder mit funktionellen Gruppen versehene) Substrate geeigneter sind, als die Standard-Komplexe. Die Bedeutung der Olefinmetathese für die moderne Synthesechemie wurde mit der Verleihung des Nobelpreises für Chemie an *Robert Grubbs*,<sup>33</sup> *Richard Schrock*<sup>34</sup> und *Yves Chauvin*<sup>10</sup> im Jahre 2005 für ihre Entwicklung und Forschung auf dem Gebiet der Olefinmetathese nochmals unterstrichen.

## 2.2 Grundlagen der Ruthenium-katalysierten Olefinmetathese

Die Olefinmetathese-Reaktion umfasst inzwischen eine Vielzahl von Varianten. Die fünf wichtigsten sind in Abbildung 2.8 gezeigt.<sup>35</sup>

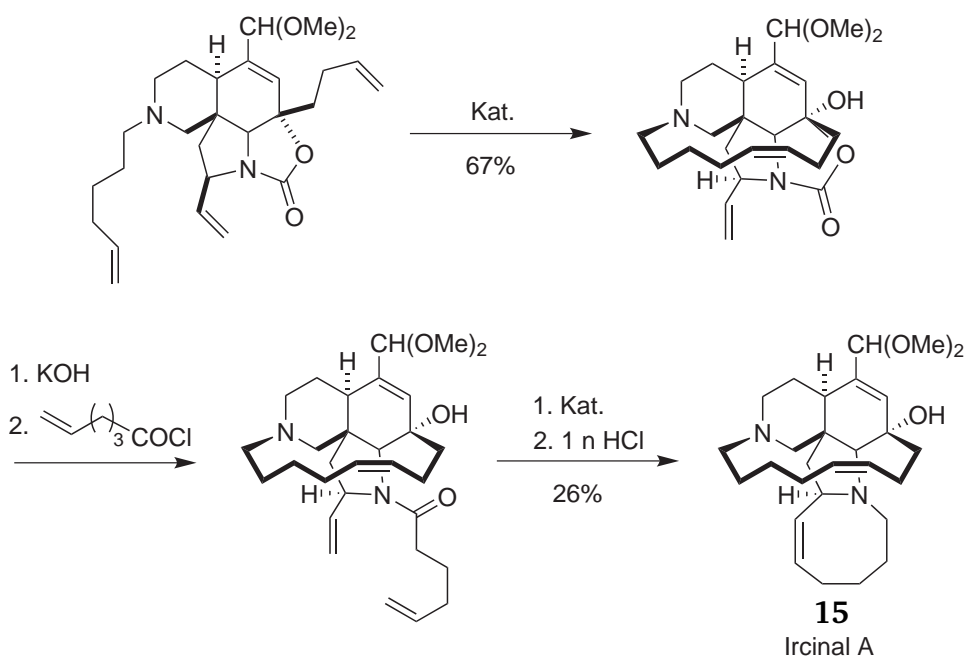


**Abbildung 2.8:** Fünf verschiedene Varianten der Metathese-Reaktion.

Bei der Ring-Schluss-Metathese (RCM) wird ein offenkettiges, terminales Dien zu einem ungesättigten Ring geschlossen und damit eine neue C-C-Doppelbindung geknüpft. (Abbildung 2.8) Die Rückreaktion, also das Öffnen eines Rings, wird als Ring-öffnende-Metathese (ROM) bezeichnet. Bildet sich beim Ringöffnen ein Polymer, so spricht man von Ring-öffnender-Metathese-Polymerisation (ROMP). Wird das Polymer mittels acyclischer Diene gebildet, so handelt es sich um eine Acyclische-Dien-Metathese-Polymerisation (ADMET). Die Reaktion zweier unterschiedlicher Olefine bezeichnet man als Kreuzmetathese (CM). Die Reaktion einer Enin-Verbindung zum 1,3 Dien wird Enin-Metathese genannt.

Anwendung findet die RCM vor allem in der organischen Naturstoffsynthese zur Bildung von Makrozyklen. Ein Beispiel stellt die Totalsynthese des Iricinal A (**15**) der Gruppe um Hillier dar (siehe Abb 2.9). In der Synthese sind gleich zwei Schritte enthalten, in denen die RCM verwendet wird.<sup>36</sup>

Der Aufbau solcher makrozyklischer Systeme ist mit den üblichen Methoden, wie der Esterknüpfung oder Acetalbildung, sehr aufwendig, weil Schutzgruppen verwendet werden müssen. Die RCM stellt damit eine elegante und moderne Methode zur Knüpfung



**Abbildung 2.9:** Darstellung des Ircinal A (**15**), einem biosynthetischen Vorläufer des Manzamine A, mit Hilfe zweier RCM-Schritte.<sup>36</sup>

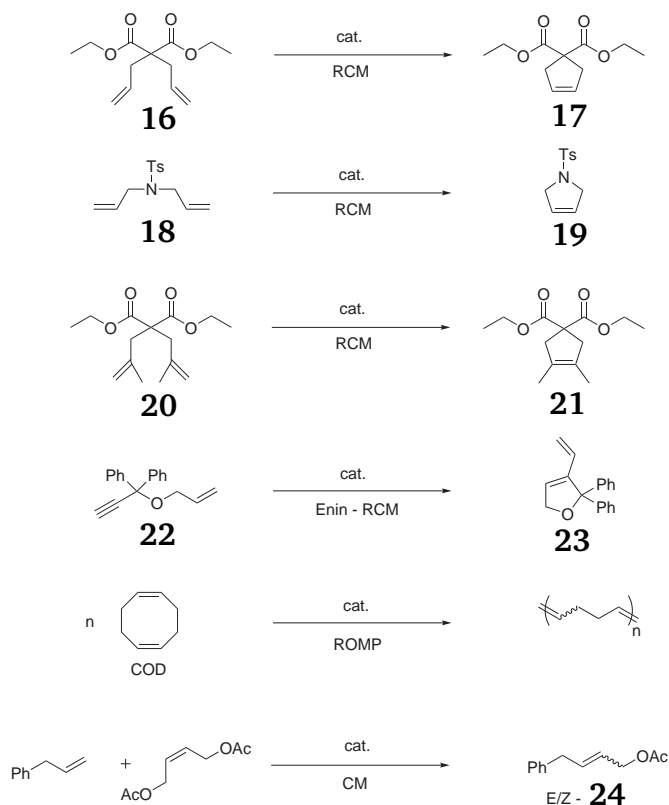
neuer C-C-Bindungen dar, bei der selbst viele ungeschützte funktionelle Gruppen im Substrat nicht stören.

Als Katalysator in der Synthese zum Ircinal A (**15**, Abbildung 2.9) wurde der Grubbs-Komplex 1. Generation (**11**, kurz Grubbs I) verwendet, der zu den ersten gängigen Komplexen zur Katalyse der Olefinmetathese gehört.

Der Grubbs I-Komplex und alle in Abbildung 2.7 vorgestellten Komplexe sind bereits seit langem kommerziell erhältlich und werden von der Firma *Materia Inc.* vermarktet, die *Robert Grubbs* im Jahre 1998 selbst gründete.

Um die Aktivität verschiedener Katalysatoren vergleichbar zu machen, wird die Ringschluss-Metathese von Standardtestsubstraten verwendet. In Schema 2.4 sind einige dieser Testsubstrate mit ihren entsprechenden Produkten aufgeführt.

So zeigen beispielsweise Grubbs II-Komplexe bei der RCM von **16** oder der ROMP von Cyclooctadien (COD) eine, um Faktor 100-1000 höhere Aktivität als der Grubbs I-Komplex (**11**).<sup>37</sup>



**Schema 2.4:** Standard-Testsubstrate für die verschiedenen Olefinmetathese-Reaktionen.

Diese Verbesserung in der Katalyse beim Wechsel von Grubbs I zu Grubbs II soll durch ein Reaktionsbeispiel von *Grubbs* aus dem Jahre 1999 nochmals verdeutlicht werden (Tabelle 2.1).<sup>31</sup> Während mit dem Grubbs I-Komplex **11** nur moderate Umsätze oder gar keine Reaktion erreicht wird, erzielt man unter Grubbs II (**13**)-Katalyse vollständige oder zumindest gute Umsätze.

**Tabelle 2.1:** Resultate der RCM verschiedener Substrate mit 5 mol% **11** oder **13** in 0.05 M  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  unter Reflux (a: Ausbeuten wurden als Umsätze zum Produkt per  $^1\text{H-NMR}$  bestimmt).

| Substrat  | Produkt | Zeit | Ausbeute mit <b>11</b> <sup>a</sup> | Ausbeute mit <b>13</b> <sup>a</sup> |
|-----------|---------|------|-------------------------------------|-------------------------------------|
|           |         | 30   | 82                                  | 100                                 |
|           |         | 90   | N.R.                                | 40                                  |
|           |         | 60   | N.R.                                | 100                                 |
| E = COOEt |         |      |                                     |                                     |

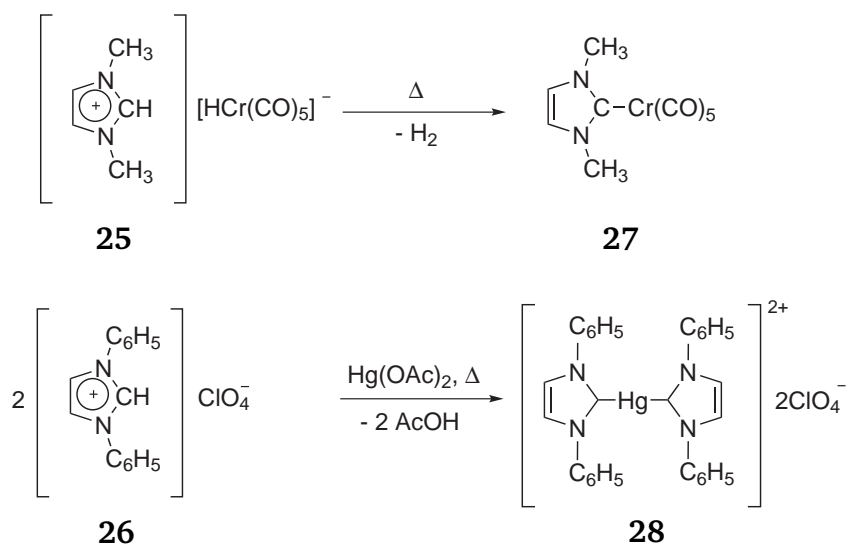
---

Das folgende Kapitel soll kurz die Grundlagen der Chemie der *N*-heterozyklischen Carbene erläutern. Im Anschluss daran sollen einige weiterentwickelte Komplexe und ihr Nutzen für die Katalyse vorgestellt werden.

## 2.3 N-heterozyklische Carbene (NHC)

### 2.3.1 Allgemeines zu NHC-Liganden

Als Carben bezeichnet man die instabile Verbindung eines zweiwertigen Kohlenstoffs mit einem Elektronensextett. Carbene stellen damit höchst reaktive Systeme dar, die meist als Zwischenstufen in Reaktionen auftreten und sofort weiterreagieren. Während sich *Skell*<sup>38</sup> und seine Mitarbeiter bereits in den 50er Jahren mit Carbenen befassten, waren es erst die Arbeiten von *Fischer*<sup>17</sup> im Jahr 1964, die Carbenen den Einzug in die Komplexchemie ermöglichten.

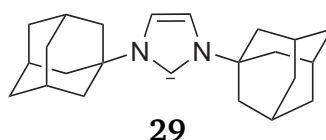


**Schema 2.5:** Synthese zweier Metall-Carben-Komplexe nach *Öfele* und *Wanzlick*.

Kurz nach der Entdeckung des ersten Metall-Carben-Komplexes **1** (siehe Abbildung 2.4) erschienen zwei, zunächst recht unbeachtete, Veröffentlichungen von *Öfele*<sup>39</sup> und *Wanzlick*<sup>40</sup>, in denen die Carben-Komplexe **27** und **28** vorgestellt wurden. Die Bildung der Komplexe wird durch Reaktion der Imidazolinium Salze **25** und **26** mit einem Metallvorläufer-Komplex erreicht, der basisch genug ist, um die Deprotonierung zu ermöglichen. (siehe Schema 2.5) Diese zwei Komplexe gehörten zu den ersten NHC-Komplexen überhaupt. Erst nach der Isolierung des ersten freien Carbens **29** (Abbildung 2.10) durch *Arduengo*<sup>41</sup> im Jahr 1991 wurden die N-hetereozyklischen Carbene vermehrt als Liganden in Komplexen eingesetzt.

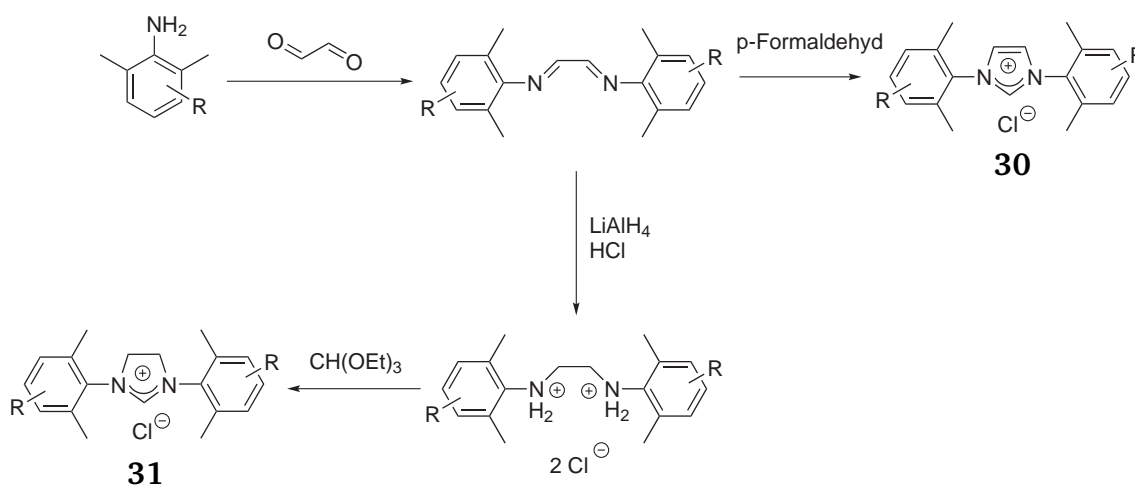
Vor allem die Gruppe um *Herrmann* stellte viele NHC-Metall-Komplexe vor und zeigte die Verwandtschaft zu entsprechenden Phosphin-Komplexen auf.<sup>42</sup>

Anwendung finden die NHC-Liganden inzwischen verbreitet in der Palladium-Katalyse<sup>43,44</sup> und in der Olefinmetathese.<sup>45</sup> Ein großer Vorteil gegenüber den Phosphin-



**Abbildung 2.10:** Erstes freies isoliertes *N*-heterozyklisches Carben von Arduengo.

Liganden liegt hierbei in ihrer einfachen Herstellung und großen strukturellen Vielfalt. So lässt sich das NHC-Gerüst in der Synthese recht einfach modifizieren. Einen der gängigsten Synthesewege zeigt Schema 2.6. Man geht von einem aromatischen Amin aus und setzt mit Glyoxal zum Diimin um. Dieses kann, je nach Wunsch, mit *p*-Formaldehyd bzw. Lithiumaluminiumhydrid ( $\text{LiAlH}_4$ ) und Ameisensäureorthoester zu ungesättigtem bzw. gesättigtem Imidazoliniumsalz (**30** bzw. **31**) umgesetzt werden. Diese Salze (die Vorstufen des freien Carbens) sind in großem Maßstab zugänglich und lassen sich ohne Probleme an Luft lagern. Die Deprotonierung (mit beispielsweise Kalium-*tert*-butanolat als Base) liefert schließlich das freie Carben, welches meist direkt ohne Isolierung mit einem Metallkomplex zur Reaktion gebracht wird.



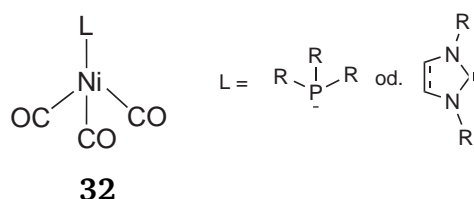
**Schema 2.6:** Typische Darstellung der Imidazolinium- bzw. Imidazoliniumsalze als Vorläufer des freien Carbens.

### 2.3.2 Donoreigenschaften von NHC-Liganden

NHC-Liganden sind in vielen Fällen mittlerweile als Liganden in Komplexen besser geeignet als Phosphine. Zum einen sind sie nicht so oxidationsempfindlich wie Phosphine, weisen dabei aber eine bessere  $\sigma$ -Donor-Fähigkeit auf. Zum anderen besitzen sie nach neuesten Erkenntnissen<sup>46</sup> auch eine  $\pi$ -Akzeptor-Wirkung. Damit bilden sie bei-

spielsweise mit Ruthenium eine recht starke Bindung aus, die nach einer theoretischen Rechnung mit 20 - 40 kcal<sup>42</sup> sogar stärker als die PR<sub>3</sub>-Ru Bindung ist.<sup>37,47</sup>

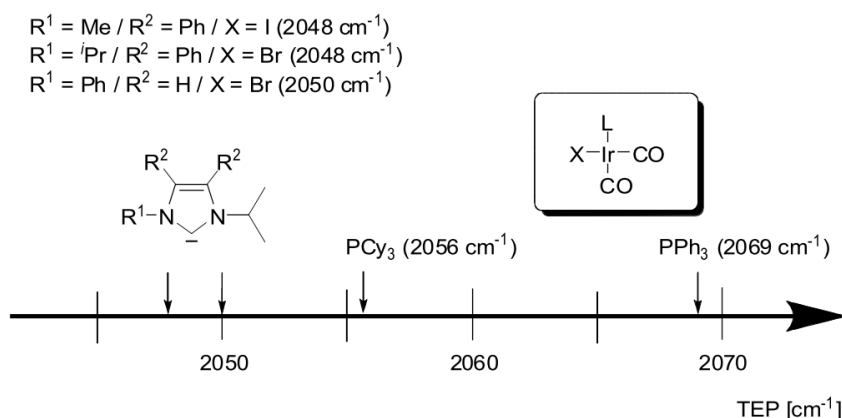
Bereits sehr früh in den 60er und 70er Jahren wurde von *Tolman*<sup>48</sup> und *Strohmeyer*<sup>49</sup> eine Methode publiziert, die Donoreigenschaften von Liganden unabhängig von ihrer Raumerfüllung zu bestimmen. Bei dieser Methode werden die Nickelcarbonylkomplexe **32** der entsprechenden Liganden synthetisiert und diese per IR-Spektroskopie untersucht. Es zeigte sich, dass sich die CO - Streckschwingungsfrequenz sehr gut mit dem Donorvermögen des Liganden korrelieren lässt.



**Abbildung 2.11:** Nickelcarbonylkomplexe zur Bestimmung der Donorfähigkeit von Liganden per Infrarotspektroskopie.

Um ein Maß für die Donoreigenschaft zu haben, wurde der sogenannte Tolman-Electronic-Parameter (kurz TEP), der sich aus der CO-Streckschwingungsfrequenz berechnet, eingeführt. Somit lassen sich die Donorfähigkeiten verschiedener Liganden auf einer Skala vergleichen.

Aufgrund der stark toxischen Eigenschaften der Nickelkomplexe erweiterte *Crabtree* die Methode auf Iridiumkomplexe und führte eine Umrechnung ein, um die Daten der Iridium-CO-Streckschwingungen mit dem TEP der Nickelkomplexe vergleichen zu können.<sup>50</sup> Abbildung 2.12 zeigt einen Vergleich der TEP-Werte verschiedener NHC- und Phosphin-Liganden.



**Abbildung 2.12:** Tolman-Electronic-Parameter verschiedener NHC- und Phosphin-Liganden im Vergleich.<sup>51</sup>



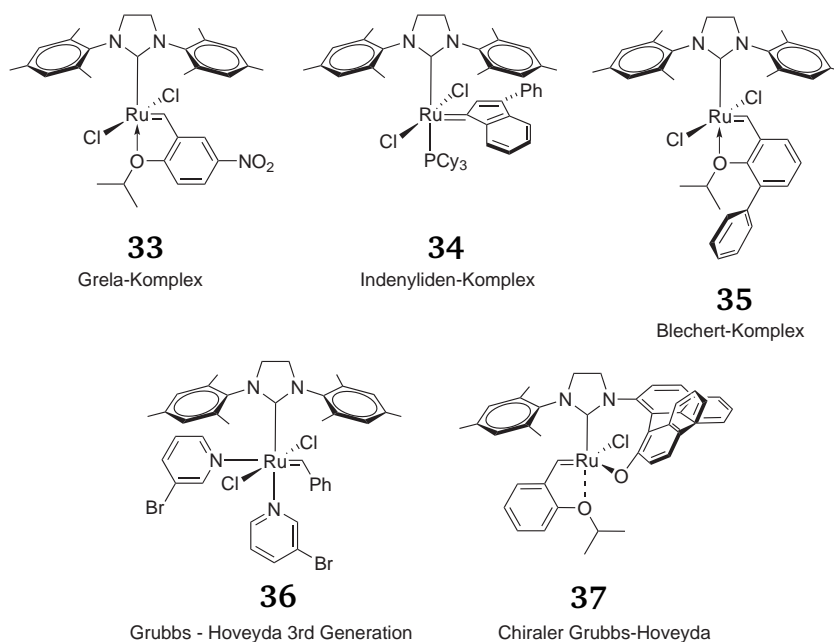
---

Wie an den TEP-Werten zu erkennen ist, haben die verschiedenen Reste am NHC einen geringen Einfluss auf die Donorfähigkeit ( $2048 - 2050 \text{ cm}^{-1}$ ). Die NHC-Liganden weisen deutlich niedrigere TEP-Werte auf als die Phosphine und zeigen somit ein höheres Donorvermögen als das gezeigte Tricyclohexylphosphin ( $\text{PCy}_3$ ). Der Unterschied der TEP-Werte innerhalb der Phosphine ist im Allgemeinen deutlich größer, wie an den Werten von  $\text{PPh}_3$  ( $2069 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{PCy}_3$  ( $2056 \text{ cm}^{-1}$ ) zu sehen ist.

Mit der Bestimmung der TEP-Werte hat man eine recht einfache und zuverlässige Methode an der Hand, um die Donorfähigkeit verschiedener substituierter NHC-Liganden abzuschätzen und zu vergleichen. Komplexe mit bestimmten elektronischen Eigenschaften lassen sich so gezielt darstellen und in der Katalyse testen. *Steffen Leuthäuser* untersuchte auf diese Weise in seiner Dissertation den Einfluss einer Substitution in *para*-Position des Aromaten im NHC auf die Aktivität des entsprechenden Grubbs II-Komplexes in der RCM.<sup>52</sup> Er konnte zeigen, dass die Aktivität durch eine Änderung der Elektronik im NHC geringfügig beeinflusst wird.

## 2.4 Neuere Katalysatoren für die Olefinmetathese

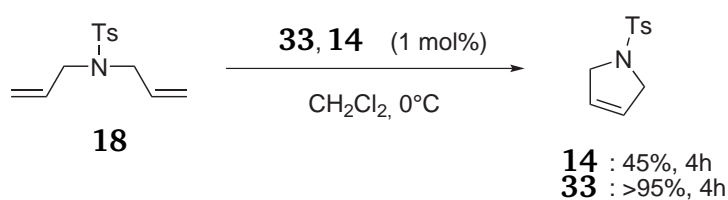
Seit der Entwicklung der ersten Grubbs- und Grubbs-Hoveyda-Komplexe wurde eine große Zahl an neuen Komplexen entwickelt und in verschiedensten Metathese-Reaktionen getestet.<sup>35,53</sup> Eine kleine Auswahl der unzähligen Komplexe ist in Abbildung 2.13 gezeigt (siehe auch Abbildung 2.7).



**Abbildung 2.13:** Verschiedene neuartige, auf dem Grubbs-System basierende Komplexe für die Olefinmetathese.

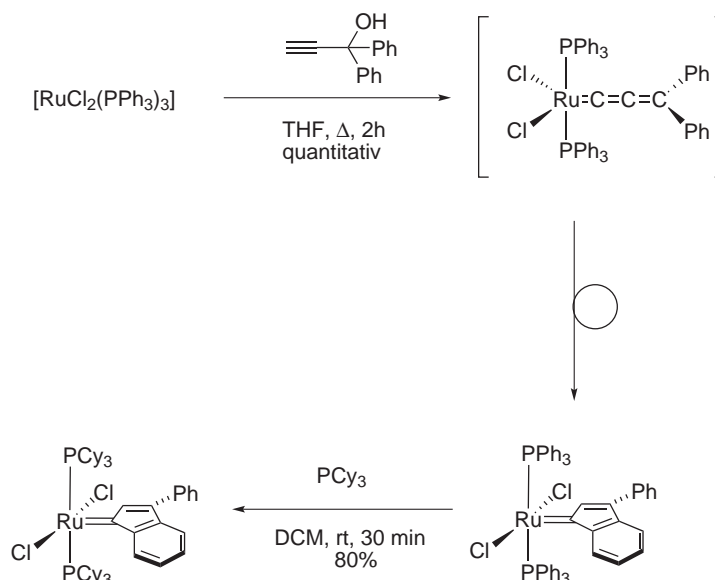
Wie man anhand der Komplexe **33** - **37** erkennt, wurde in den meisten Fällen der Styrol-Teil der Komplexe modifiziert, weil dort der synthetische Zugang recht einfach ist und sowohl elektronische als auch sterische Faktoren variiert werden können.

Eines der erfolgreichsten Beispiele ist dabei Komplex **33**, der nach seinem Entwickler benannte Grela-Komplex.<sup>54</sup> Grela führte in *para* Position zum am Ruthenium koordinierten Isopropoxyether eine elektronenziehende Nitro-Gruppe ein. Diese sollte die Sauerstoff-Ruthenium-Koordination schwächen und damit zu einem aktiveren Katalysator führen.



**Abbildung 2.14:** Vergleiche der Umsätze von Substrat **18** mit Grela- oder Grubbs-Hoveyda-Komplex nach 4h bei 0°C in Dichlormethan.

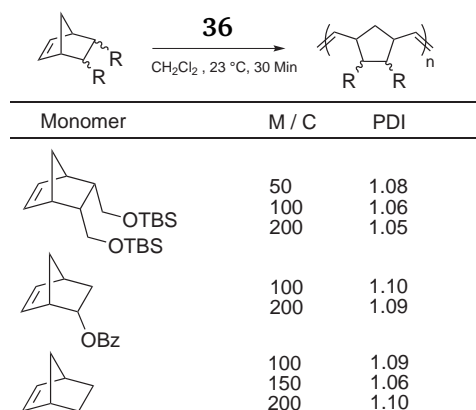
In der Tat ist die Katalyse im Vergleich zu einem normalen Grubbs-Hoveyda-Komplex ohne Nitro-Gruppe deutlich beschleunigt. Während die Reaktion von Substrat **18** mit dem normalen Grubbs-Hoveyda-Katalysator **14** nach 4h bei 0°C in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nur knapp 45% Umsatz erreicht, liegt der Umsatz mit dem Grela-Komplex **33**, aufgrund seiner schnelleren Initiierung, in der gleichen Zeit bereits bei über 95% (Abbildung 2.14).<sup>55</sup> Komplex **34**, der Indenyliden-Komplex, ist ein weiteres, sehr erfolgreiches Beispiel für einen Metathesekatalysator. Der von *Nolan* entwickelte Katalysator, der direkt aus Dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium(II) und 1,1-Diphenyl-2-propin-1-ol hergestellt werden kann (siehe Abbildung 2.15), ist thermisch deutlich stabiler, als die typischen Katalysatoren und wird heute verbreitet als Katalysator in der ROMP eingesetzt,<sup>56</sup> zeigt aber auch in anderen Metathesereaktionen sehr gute Ergebnisse.<sup>57</sup>



**Abbildung 2.15:** Synthese eines Indenylidenkomplexes aus einem einfachen Ruthenium-Vorläufer.

Der von *Blechert* erstmals im Jahr 2002 vorgestellte Komplex **35** mit einem zusätzlichen Phenylrest im Styrol-Teil stellt einen sehr aktiven Katalysator in der RCM dar. So katalysiert der neue Komplex die RCM verschiedener Substrate deutlich schneller und teils mit höherem Umsatz als der Grubbs II-Komplex **13**. Als Grund für die erhöhte Aktivität des Komplex **35** nahm *Blechert* an, dass durch die größere Raumerfüllung im Isopropoxyetherligand in kurzer Zeit große Mengen an aktiver Spezies entstehen. Weiterhin ist durch die sterische Belastung im Styrol-Ligand ein „Zurückbeissen“ der Ether-Koordination behindert, was zu dieser exzellenten Aktivität beiträgt.<sup>58,59</sup>

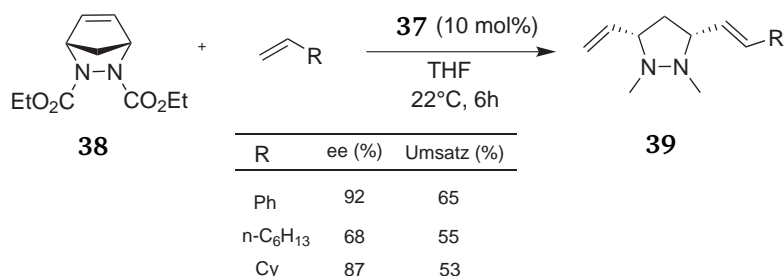
Gerade in der Ringöffnungsmetathese-Polymerisation (ROMP) ist es wichtig, einen schnell initiierenden Katalysator zu haben. Es handelt sich um eine lebende Polymerisation, es gibt also keine Abbruch- oder Übertragungsreaktionen. Die Polymerkette



**Abbildung 2.16:** ROMP verschiedener Monomere mit Katalysator **36**.

wächst direkt am Metallzentrum, d.h. die Kettenenden bleiben auch nach Verbrauch des Monomers aktiv. Um eine möglichst enge Molmassenverteilung zu erreichen, ist es also von Vorteil, wenn die Polymerketten möglichst gleichzeitig und gleichmäßig wachsen, was bedeutet, dass der Katalysator in einem möglichst kleinen Zeitintervall initiieren sollte. Die Initiierung sollte deutlich schneller als die Propagation der Kette sein. Für diesen Zweck eignet sich vor allem Komplex **36** (auch Grubbs 3rd Generation genannt), weil er durch die labil gebundenen Pyridine sehr schnell aktiviert wird und dadurch hervorragende Ergebnisse in der Polymerisation liefert.<sup>60</sup> Wie in der Tabelle in Abbildung 2.16 zu erkennen ist, liegen die Polydispersitätsindizes (kurz PDI) für die Polymerisation verschiedener Norbornen-Derivate nur zwischen 1.06 - 1.10. Die gleiche Polymerisation mit Grubbs II- oder Grubbs-Hoveyda-Systemen führt meist zu PDIs in der Größenordnung von 1.2 - 1.4.<sup>60,61</sup>

Als letztes Beispiel soll der chirale Komplex **37** genannt werden. Er wurde von Hoveyda entwickelt, um beispielsweise die Kreuzmetathese stereoselektiv durchführen zu können.<sup>62</sup>



**Schema 2.7:** Asymmetrische Ringschluss-Metathese mit Komplex **37**.<sup>35</sup>

Schema 2.7 zeigt die „Asymmetric-Ring-Closing-Metathesis“ (ARCM) des Substrats **38** zum chiralen Produkt **39**. Wie aus der Tabelle zu erkennen ist, erreicht man zwar nur

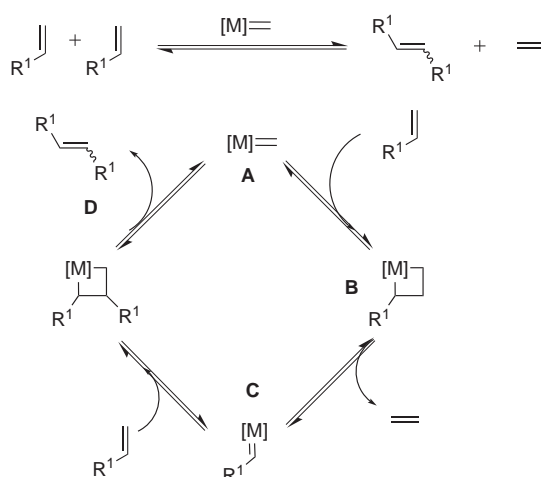
---

recht moderate Umsätze, jedoch ee - Werte von bis zu 92% (abhängig vom verwendeten Rest R im Olefin).

Erst in den letzten Jahren wurden chirale Komplexe, wie **37**, vorgestellt und in der asymmetrischen Metathese eingesetzt. Sie bieten einen sehr einfachen Zugang zu chiralen Verbindungen, die sonst mittels kinetischer Racematspaltung oder Diastereomentrennung aufwendig isoliert werden müssten. Die neuesten Entwicklungen dieser Arbeiten sind in einer Veröffentlichung von *Grela* zusammengefasst.<sup>35</sup>

## 2.5 Mechanismus der Olefinmetathese

Gerade in der Frühzeit der Metathese-Reaktion gab es einige Vorschläge zum Mechanismus (siehe Kapitel 2.1). Schließlich war es jedoch im Jahr 1973 der von *Chauvin* postulierte Mechanismus, der alle experimentellen Ergebnisse korrekt wiedergab. Es wurde vor allem auf das Metallacyclobutan als Zwischenstufe bzw. Übergangszustand hingewiesen, welches eine wichtige Rolle in der Olefinmetathese einnimmt.



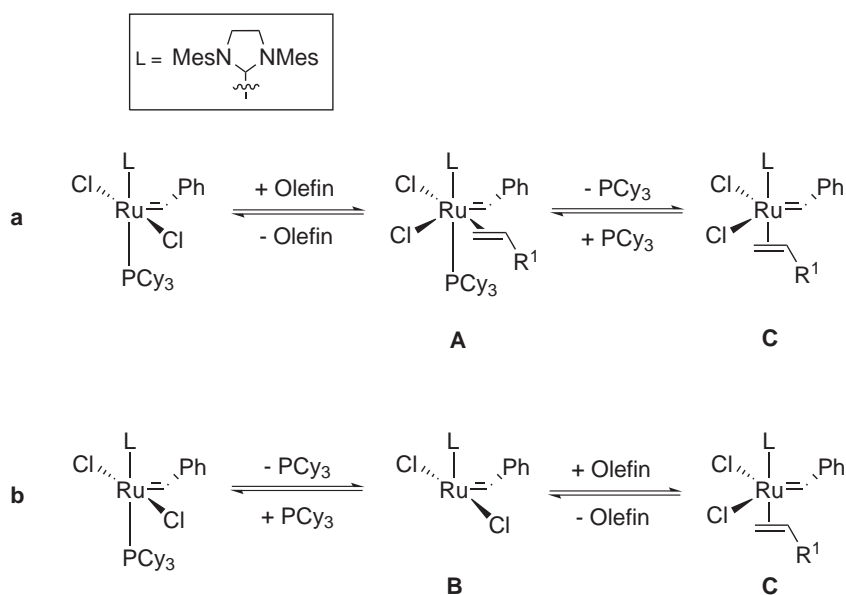
**Schema 2.8:** Mechanismus nach Chauvin.<sup>35</sup>

In Schema 2.8 ist dieser Mechanismus für die Kreuzmetathese dargestellt. Zunächst reagiert der Metallcarbenkomplex **A** über eine [2+2] Cycloaddition mit einer C-C-Doppelbindung im Substrat zu einem Metallacyclobutan (**B**). Dieses Zwischenprodukt öffnet unter Cycloreversion entweder zu den Ausgangsprodukten oder aber konstruktiv unter Abspaltung von Ethen zu einem neuen Metallcarbenkomplex **C**. Der neue Komplex enthält bereits, als Alkylen gebunden, einen Teil des Substrats. Anschließend wird mit weiterem Substrat erneut die Metallacyclobutan-Zwischenstufe durchlaufen und im letzten Schritt (**D**) das Produkt abgespalten. Dabei wird der Ausgangskomplex zurückerhalten, der den Zyklus erneut starten kann. Obwohl alle Schritte im Katalysezyklus reversibel sind, stellt sich das thermodynamische Gleichgewicht nicht ein, da Ethen die Reaktionsmischung gasförmig verlässt. Durch eine Erhöhung der Entropie im System erhält die Reaktion ihre Triebkraft.

Die Gruppe um *Chauvin* präsentierte bereits experimentelle Ergebnisse, die den Mechanismus stützen. Auch die Gruppen von *Grubbs* und *Katz*<sup>16</sup> untersuchten den Mechanismus später erneut und konnten den „Chauvin-Mechanismus“ bestätigen. Seitdem ist er der anerkannte Mechanismus für jede Olefinmetathese-Reaktion.

### 2.5.1 Anerkannter Mechanismus für Grubbs I- und Grubbs II-Komplexe

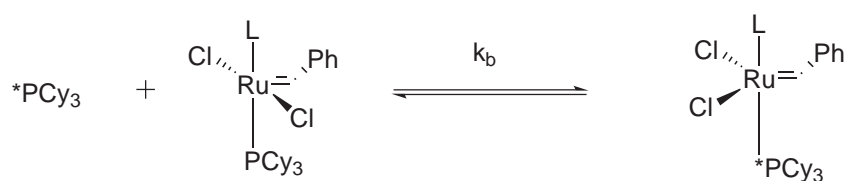
Nach der Entwicklung des Grubbs II-Komplexes beschäftigte sich die Arbeitsgruppe um Grubbs und insbesondere seine damalige Doktorandin *Sanford*<sup>63</sup> mit dem Mechanismus der Olefinmetathese mit diversen Katalysatoren. Die Untersuchung sollte aufklären, wie die verschiedenen Präkatalysatoren von Substrat initiiert werden. In der Initiierung eines Grubbs I- oder Grubbs-II-Komplexes gibt es grundsätzlich zwei mögliche Reaktionswege (Schema 2.9).



**Schema 2.9:** Darstellung des dissoziativen und assoziativen Reaktionswegs während der Initiierung eines Grubbs II-Komplexes.

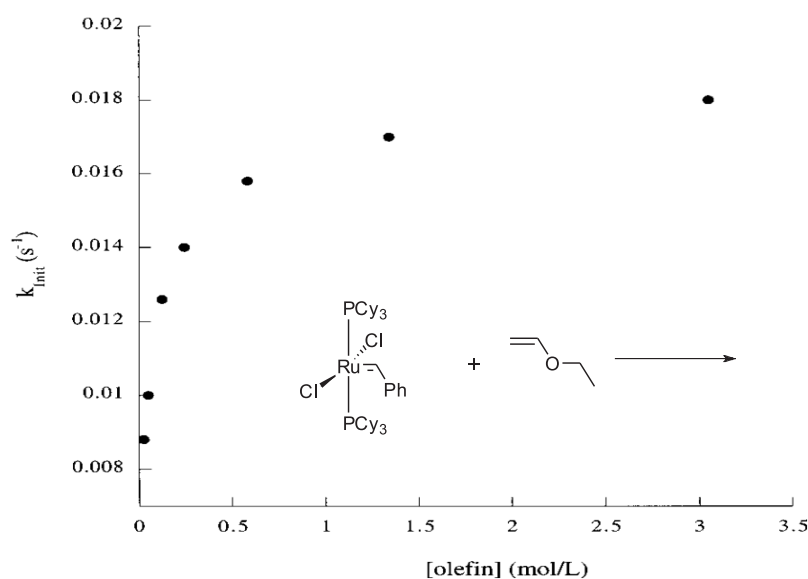
Die Reaktion könnte einerseits rein assoziativ (Abbildung 2.9 a) über die Anlagerung des Olefins an das Ruthenium erfolgen. Es bildet sich zwischenzeitlich ein 18-Elektronen-Komplex **A** aus. Dieser verliert den Phosphin-Liganden und generiert dabei die Zwischenstufe **C**. Allerdings ist auch der dissoziative Reaktionsweg denkbar (Abbildung 2.9 b). Der Präkatalysator verliert erst einen Phosphin-Liganden und ein 14-Elektronen-Komplex **B** wird gebildet. Die freie Koordinationstelle kann im folgenden Schritt von olefinischem Substrat besetzt werden und es wird erneut die Zwischenstufe **C** erhalten. Die Unterscheidung dieser beiden Mechanismen war bis dato kaum möglich, weil die Zwischenstufe **C** spektroskopisch nicht erfasst werden konnte.

Zur Unterscheidung dieser beiden Reaktionswege führte *Sanford* eine systematische Studie des Initiierungsprozesses durch. Zunächst wurde über eine Phosphin-Austauschreaktion die Phosphin-Austauschgeschwindigkeit verschiedener Grubbs-Komplexe per NMR-Spektrometrie bestimmt. Es zeigte sich beim Vergleich des Grubbs



**Schema 2.10:** Phosphin-Austauschexperiment an Grubbs II-Katalysatoren.

I-Komplexes mit dem Grubbs II-Komplex, dass der Grubbs I eine um ca. Faktor 2 schnellere Phosphin-Austauschgeschwindigkeit  $k_b$  aufweist. Dieses Ergebnis war von besonderer Bedeutung, weil die beiden Komplexe erhebliche Aktivitätsunterschiede in der RCM-Reaktion aufweisen. Obwohl der NHC-Ligand ursprünglich mit seiner hohen sterischen Belastung für eine schnellere Dissoziation des Phosphins konzipiert war, zeigten die Ergebnisse, dass gerade der gegenteilige Effekt eingetreten war. *Sanford* stellte fest, dass die Aktivität in der RCM ungefähr invers proportional zur Phosphin-Austauschgeschwindigkeit  $k_b$  ist.



**Abbildung 2.17:** Beispiel für die Auftragung der Initiierungsgeschwindigkeit des Grubbs I-Komplexes gegen die Konzentration an Ethylvinylether aus der Arbeit von *Sanford*.

In einem weiteren Versuch zur Bestimmung der Initiierungsgeschwindigkeit von Grubbs-Komplexen über NMR- oder UV-VIS-Spektroskopie mit Hilfe von Ethylvinylether wurde eine Unabhängigkeit der Initiierungsgeschwindigkeit über weite Bereiche der Ethylvinylether-Konzentration beobachtet. Bei der Auftragung der Konzentration an Ethylvinylether gegen die Initiierungsgeschwindigkeit wurde eine Sättigung der Geschwindigkeit bei höheren Konzentrationen festgestellt (Ein Beispiel einer solchen Auftragung aus der Arbeit von *Sanford* ist in Abbildung 2.17 gezeigt). Desweiteren hatte



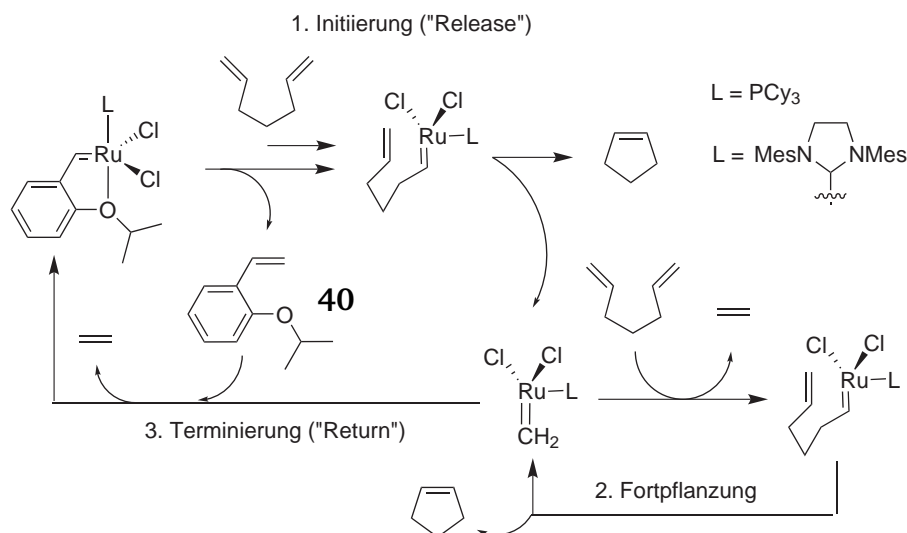
---

sogar die Verwendung leicht abgewandelter Vinylether keinen Einfluss auf die Initiierungsgeschwindigkeit. Daraus folgte *Sanford*, dass die Dissoziation des Phosphins den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in der Initiierung darstellt. Damit reagieren Grubbs I- und Grubbs II-Komplexe über einen dissoziativen Reaktionsweg, bei dem zunächst durch Dissoziation des Phosphinliganden der 14-Elektronen-Komplex **B** entsteht und erst im darauffolgenden Schritt das olefinische Substrat angelagert wird.

## 2.5.2 Untersuchungen des Mechanismus der RCM mit Grubbs-Hoveyda-Komplexen

Während mit der Arbeit von *Sanford* detaillierte Studien zum Mechanismus der Grubbs I- und II-Komplexe vorliegen, gibt es für die Grubbs-Hoveyda-Komplexe nur wenige Untersuchungen bezüglich des Mechanismus. Gerade die Initiierung des Komplexes wurde bisher kaum untersucht. Man geht davon aus, dass sie analog zum Grubbs II-Komplex im ersten Schritt aus einem Lösen der Ruthenium-Sauerstoff-Koordination besteht, um die freie Koordinationsstelle für das Substrat zu schaffen.<sup>64</sup>

Die meisten Arbeiten zum Mechanismus der Katalyse mit Grubbs-Hoveyda-Komplexen beschäftigen sich jedoch nicht mit der Initiierung, sondern mit dem sogenannten „Release/Return“-Mechanismus. Als „Release“ bezeichnet man dabei die Freisetzung des Isopropoxystyrol-Liganden **40** während der Initiierung des Präkatalysators. *Hoveyda* nahm bereits im Jahr 2000 an, dass nach beendeter Katalyse eine Regeneration des Komplexes vollzogen wird.<sup>65</sup> Die Rückkehr des Liganden, durch die der Ausgangskomplex regeneriert wird, bezeichnet man als „Return“ (siehe Schema 2.11).

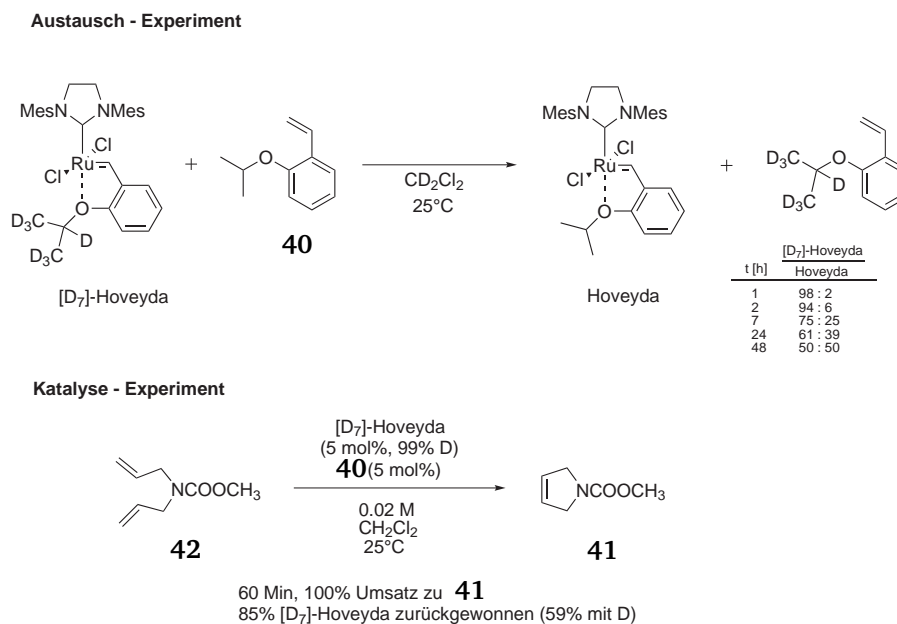


**Schema 2.11:** Release/Return-Mechanismus nach *Kingsbury*.<sup>64</sup>

In welchem Maße die Freisetzung des Liganden auftritt, also wieviel aktive Spezies wirklich freigesetzt wird, und ob der Präkatalysator durch Rückkehr des Liganden in der Tat regeneriert wird, ist weiterhin unklar.

In einem Deuterierungsexperiment wollte *Grela*<sup>66</sup> klären, wieviel Präkatalysatorkomplex tatsächlich katalyseaktiv ist und ob es zu einem „Return“ kommt. Dazu wurde ein Grubbs-Hoveyda-Komplex im Isopropoxy-Teil mit Deuterium markiert. Mit diesem markierten Katalysator wurde zunächst ein simples Austauschexperiment durchgeführt, in

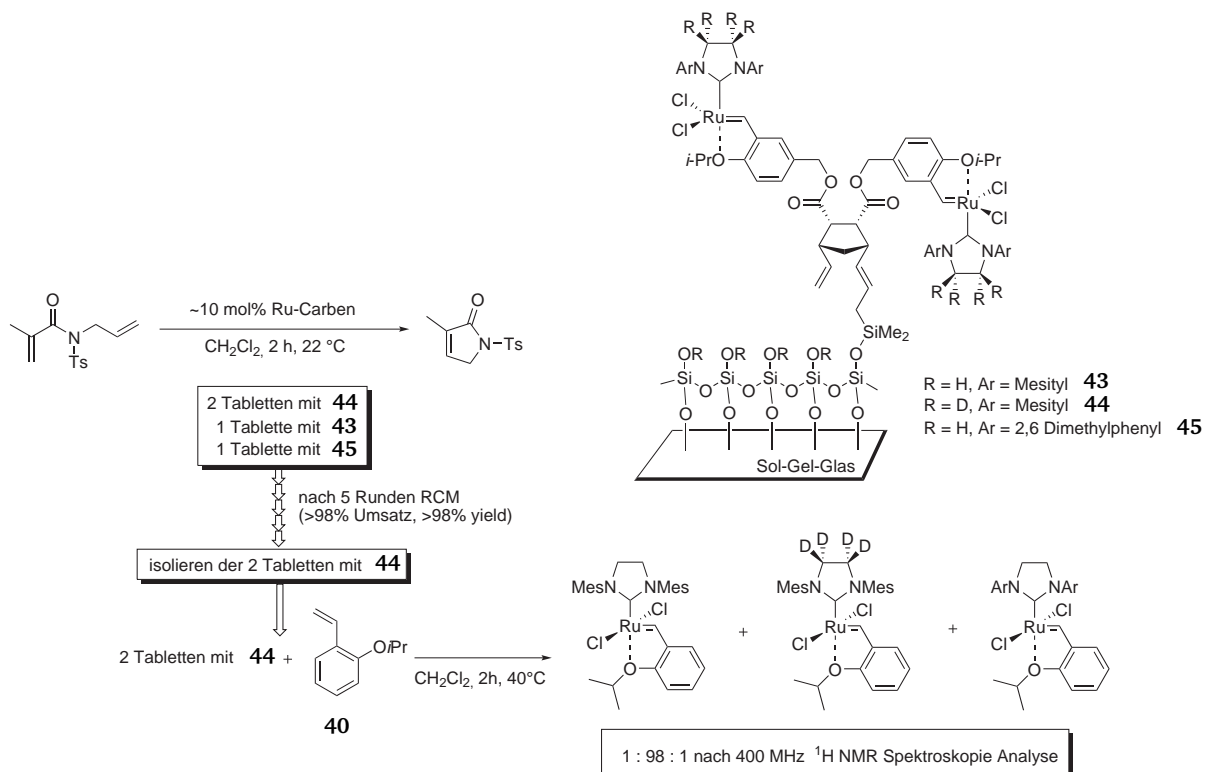
dem man mit freiem Styrol-Liganden (unmarkiert) umsetzte und sich nach verschiedenen Zeiten ansah, wieviel Deuterium-Markierung im Komplex verloren gegangen war (Schema 2.12). Der Austausch war für den Grubbs-Hoveyda-Komplex sehr langsam. Eine 1:1 Mischung aus deuteriummarkiertem und unmarkiertem Komplex war erst nach 48 Stunden erreicht.



**Schema 2.12:** Deuterierungs-Experiment nach Grela.

Nach der Untersuchung der Hintergrundreaktion wurde eine RCM-Reaktion unter Zusatz von freiem Styrol durchgeführt (Schema 2.12 unten). Der Katalysator wurde nach beendeter Katalyse (ca. 60 Minuten) zurückgewonnen und auf seinen Deuteriumgehalt untersucht. Es wurden 85% des Katalysators zurückgewonnen, wovon 59% noch mit Deuterium markiert waren. Daraus wurde geschlossen, dass der Großteil des Katalysators aktiv gewesen sein muss, da der große Verlust an Markierung nicht auf die langsame Hintergrundreaktion zurückzuführen war. Folglich musste es zu einer Regeneration des Katalysators in Form von „Release and Return“ gekommen sein.

Auch die Arbeitsgruppe um Hoveyda<sup>64</sup> bemühte sich, Beweise für einen „Return“ zu finden. Der Grubbs-Hoveyda-Komplex wurde auf einem Sol-Gel-Glas am Benzylidenteil immobilisiert und es wurden drei verschiedene Tabletten des Katalysators angefertigt, eine mit einem deuteriummarkierten NHC im Komplex und zwei ohne Markierung im Komplex. Alle drei Tabletten wurden im RCM-Experiment eingesetzt (10 mol% Katalysatorbeladung). Anschließend wurden nur die deuteriummarkierten Tabletten (die zuvor optisch markiert wurden) isoliert und auf ihren Gehalt an Deuterium untersucht. Der Gehalt an Deuterium betrug immer noch 98%.



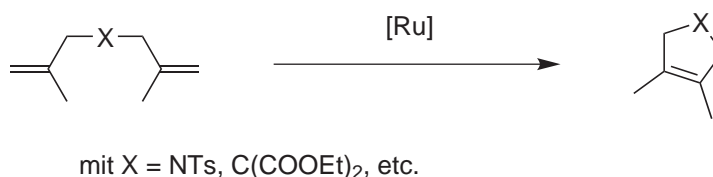
**Schema 2.13:** Sol-Gel-Immobilisierter Grubbs-Hoveyda-Katalysator und Untersuchung zum „Release/Return“ Mechanismus nach *Hoveyda*.

Die restlichen 2% konnten als unmarkierte Komplexe identifiziert werden. Eine Terminierung der Katalyse und ein „Return“ des Liganden war damit für nur 2% erfolgt. Allerdings wurde betont, dass auch die Möglichkeit besteht, dass nur sehr kleine Teile des Katalysators aktiv an der Katalyse teilnehmen und der Rest unverändert zurückgewonnen wurde.

Ob und in welchem Ausmaß bei Verwendung von Grubbs-Hoveyda-Komplexen ein „Return“ stattfindet, oder zu welchem Teil der Komplex katalyseaktiv ist, bleibt damit ungewiss.

## 2.6 Ringschlussmetathese sterisch anspruchsvoller Substrate

Seit der Entwicklung stabiler Ruthenium-Komplexe, die eine hohe Aktivität mit einer exzellenten Toleranz gegen funktionelle Gruppen aller Art kombinieren, ist die Olefinmetathese eine der wichtigsten Methoden zur Knüpfung von C-C-Bindungen in der organischen Synthese geworden. Vor allem die RCM ist in der organischen Synthese eine universellen Methode zur Darstellung funktionalisierter cyclischer Olefine geworden.



**Schema 2.14:** RCM sterisch anspruchsvoller Substrate zur tetrasubstituierten Doppelbindung.

Dennoch stellen sterisch anspruchsvolle Substrate, die zu vierfach substituierten Doppelbindungen führen, weiterhin eine große Herausforderung an die Katalyse (siehe Schema 2.14), bei der meist hohe Beladungen an Grubbs II-Katalysator nötig sind oder erhöhte Temperaturen benötigt werden.<sup>31,55</sup>

Im Folgenden sollen exemplarisch zwei Ideen vorgestellt werden, die zu verbesserten Katalyseergebnissen mit sterisch gehinderten Substraten führen. *Grubbs* stellte im Jahre 2007 die Strategie vor, Ruthenium-Komplexe mit einer weniger sterisch belasteten Umgebung darzustellen.<sup>67</sup> Die drei von ihm vorgestellten Komplexe (**46**, **47** und **48**) sind in Tabelle 2.2 gezeigt. Statt der üblichen Methylgruppen in *ortho*-Position des aromatischen Systems im NHC wurde in Komplex **48** Fluorid eingeführt. In Komplex **46** und **47** wurden die *ortho*-Methylgruppen durch Wasserstoff ersetzt, um somit eine geringere sterische Belastung zu erzeugen.

Tatsächlich führte dieser Ansatz zum Erfolg in der Katalyse. Wie in Tabelle 2.2 zu sehen ist, verbesserten sich die Umsätze bei verschiedenen Testsubstraten mit den neuen Komplexen gegenüber der Katalyse mit Grubbs-Hoveyda-Komplex **14** teilweise recht deutlich.

Obwohl die Ergebnisse recht vielversprechend waren, wurden mit 5 mol% immer noch große Mengen an Katalysator benötigt. Die Katalysatoren waren unter den Katalysebedingungen scheinbar nicht stabil genug. Weiterhin schlug die Synthese elektronenarmer, tetrasubstituierter Doppelbindungen fehl.

*Blechert* publizierte im Jahr 2008 die Verwendung von Komplex **49** (Tabelle 2.3), der durch das ausgedehnte  $\pi$ -System der zwei Naphtylreste im NHC deutlich stabiler sein sollte, als die Mesityl-Systeme in den Grubbs-Katalysatoren. Mit diesem Komplex wurde eine systematische Studie zur Ringschlussmetathese tetrasubstituierter Doppelbindun-

**Tabelle 2.2:** Drei Ruthenium-Komplexe mit reduzierter sterischer Belastung und deren Ergebnisse in der Katalyse einiger Testsubstrate.<sup>67</sup>

| Substrate<br>(E=CO <sub>2</sub> Et) | Umsätze (isolierte Ausbeuten)<br>in Prozent |           |           |           |
|-------------------------------------|---|-----------|-----------|-----------|
|                                     | <b>14</b>                                   | <b>47</b> | <b>46</b> | <b>48</b> |
|                                     | 30  | 93 (86)   | >95       | 88        |
|                                     | >95   | >95       | >95       | >95       |
|                                     | 50  | 51 (47)   | 36        | 34        |
|                                     | 85  | >95       | >95       | >95       |
|                                     | >95   | >95       | 55        | >95       |
|                                     | 43  | 78        | NR        | 43        |
|                                     | NR  | NR        | NR        | NR        |

**46**

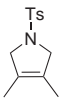



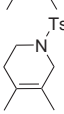


**47**

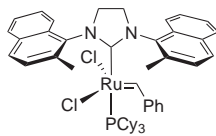
**48**

gen durchgeführt. Das Lösungsmittel wurde von Dichlormethan über Toluol bis hin zu perfluoriertem Benzol variiert. Es stellte sich heraus, dass neben den höheren Temperaturen (80°C in Toluol gegen 40°C in Dichlormethan) auch die Verwendung von perfluoriertem Benzol (C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>) einen positiven Einfluss auf die Reaktion zu tetrasubstituierten Doppelbindungen hat. Auf diesem Weg gelang es, die Katalysatorbeladung für einige Substrate auf 1 mol% zu senken und dabei quantitative Umsätze zu erreichen<sup>68</sup> (siehe Abbildung 2.3).

Trotz dieser enormen Fortschritte bei der Bildung tetrasubstituierter Doppelbindungen per Olefinmetathese bleibt die RCM-Reaktion dieser sterisch anspruchsvollen Substrate weiterhin sehr schwierig und ist an vielen Stellen noch nicht zufriedenstellend gelöst. Gerade bei der Anwendung in der organischen Synthese ist der hohe Katalysatorbedarf von bis zu 5 mol% und der Einsatz von perfluorierten Lösungsmitteln zu kostenintensiv. Ein weiteres Problem ist die Tatsache, dass immer nur ganz spezielle Katalysatoren für bestimmte Substrate geeignet sind. Ein Katalysator, der eine Vielzahl sterisch anspruchs-

**Tabelle 2.3:** Modifizierter Grubbs II-Komplex auf Basis eines Naphtyl-NHC-Systems.<sup>68</sup>

| Produkt<br>(E=CO <sub>2</sub> Et)  | Katalysator<br>Beladung<br>(mol %) | Umsätze<br>(isolierte Ausbeuten) |
|--|------------------------------------|----------------------------------|
|   | 1                                  | >99 (99)                         |
|   | 1                                  | >99                              |
|   | 5                                  | >99(97)                          |
|   | 1                                  | >99 (99)                         |
|   | 1                                  | >99(99)                          |
|   | 5                                  | 83(80)                           |
|  | 3                                  | >99 (98)                         |



**49**

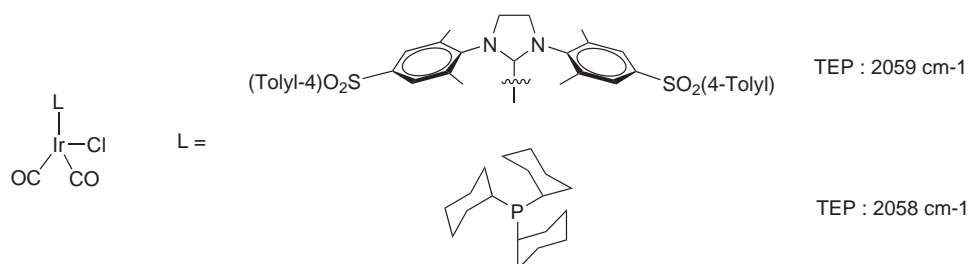
Bedingungen: 0,1 M C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>, 80°C, 1h, E = CO<sub>2</sub>Et

voller Substrate ähnlich gut ringschließen kann und dabei in gängigem Lösungsmittel verwendet werden kann, wäre ein wünschenswertes Ziel.

Obwohl die Olefinmetathese in den letzten 20 Jahren enorm an Bedeutung gewonnen hat und sehr viele Arbeitsgruppen mit ihrer Forschung und der Entwicklung neuer Katalysatoren dazu beigetragen haben, dass die Anwendung der Olefinmetathese so breit und universell ist, gibt es immer noch Herausforderungen, wie die Darstellung tetrasubstituierter Doppelbindungen zeigt.

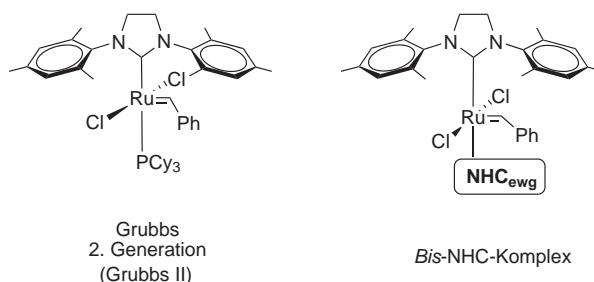
### 3 Aufgabenstellung

In der Dissertation von *Steffen Leuthäuser*<sup>51</sup> aus dem Jahr 2007 wird ein neuartiger, mit SO<sub>2</sub>-Aryl-Gruppen substituierter NHC-Ligand vorgestellt (siehe Abbildung 3.1). Dieser NHC-Ligand besitzt, dokumentiert durch einen TEP-Wert von 2059 cm<sup>-1</sup>, ein ähnlich geringes Donorvermögen wie das Phosphin PCy<sub>3</sub>.



**Abbildung 3.1:** Donoreigenschaften des NHC-Liganden von *Leuthäuser* im Vergleich mit PCy<sub>3</sub> (in Form von TEP-Werten).

Vor diesem Hintergrund soll in der vorliegenden Arbeit der synthetische Zugang zu elektronenarmen NHC-Liganden verbessert werden. Dazu sollen NHC-Liganden mit elektronenziehenden Gruppen funktionalisiert werden, um verschiedene NHC<sub>ewg</sub> (NHC<sub>ewg</sub> = NHC mit elektronenziehenden Gruppen) darzustellen.



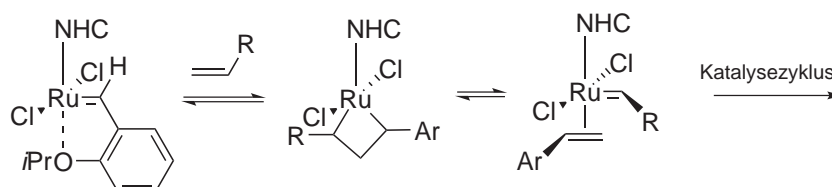
**Abbildung 3.2:** Ähnlichkeiten eines Grubbs II-Komplexes mit dem neuartigen Bis-NHC-Komplex mit NHC<sub>ewg</sub>.

Die so hergestellten NHC<sub>ewg</sub> sollen anschließend für die Synthese von Bis-NHC-Komplexen verwendet werden. Auf diese Weise sollte sich ein Bis-NHC-Komplex mit zwei unterschiedlichen NHC-Liganden darstellen lassen (Abbildung 3.2). Einer ist das gewöhnliche Mesityl-NHC, der andere das elektronenarme NHC<sub>ewg</sub>. Der NHC<sub>ewg</sub>-Ligand sollte, im Gegensatz zu NHC-Liganden in aus der Literatur bekannten Bis-NHC-Komplexen, leichter vom Ruthenium-Komplex dissoziieren können. Das System weist damit eine große Ähnlichkeit zum Grubbs II-Komplex auf, wo der Katalysator durch



Dissoziation des Phosphins  $\text{PCy}_3$  aktiviert wird. Der neue *Bis*-NHC-Komplex könnte allerdings durch seine erhöhte Stabilität eine vergleichbare oder sogar bessere Aktivität in der Olefinmetathese zeigen als ein Grubbs II-Komplex.

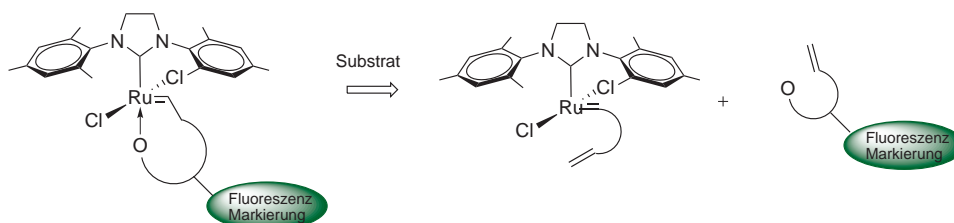
Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, den Mechanismus der Aktivierung von Grubbs-Hoveyda-Komplexen (Schema 3.1) während der Ringschlussmetathese zu untersuchen.



**Schema 3.1:** Schematische Darstellung der Aktivierung eines Grubbs-Hoveyda-Komplexes mit olefinischem Substrat.

In der Literatur ist der Mechanismus der Ringschlussmetathese mit Grubbs I- und Grubbs II-Komplexen ausführlich beschrieben.<sup>63</sup> Die Untersuchungen des Mechanismus der Ringschlussmetathese unter Verwendung von Grubbs-Hoveyda-Komplexen beschränkt sich hingegen auf den „Release/Return“-Mechanismus, der von einigen Arbeitsgruppen mit widersprüchlichen Ergebnissen studiert wurde.

Deshalb soll in der vorliegenden Arbeit die Ringschlussmetathese von Standard-Testsubstraten mit Grubbs-Hoveyda-Komplexen mittels *in situ* Fluoreszenz- und UV-VIS-Spektroskopie verfolgt werden. Zunächst soll eine Fluoreszenzmarkierung im Isopropoxystyrol-Ligand angebracht werden (Schema 3.2). Dies sollte die Analyse des "Release/Return"-Mechanismus und eine Quantifizierung der zurückgebildeten Menge an Präkatalysator mittels Fluoreszenzspektroskopie ermöglichen.



**Schema 3.2:** Initiierung eines fluoreszenzmarkierten Grubbs-Hoveyda-Komplexes.

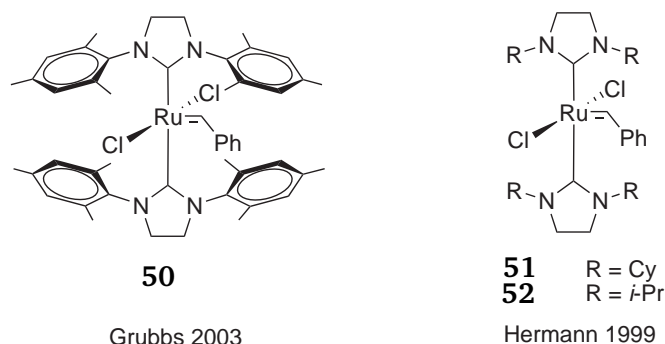
Bei der Untersuchung der Ringschlussmetathese per UV-VIS-Spektroskopie soll zum einen die Identifizierung von Zwischenstufen während der Aktivierung des Präkatalysators im Vordergrund stehen und zum anderen die Kinetik der Initiierungsphase des Katalysators bestimmt werden. Mit den Ergebnissen aus beiden Untersuchungsmethoden sollte es möglich sein, einen erweiterten Mechanismus für die Aktivierung von Grubbs-Hoveyda-Komplexen während der Ringschlussmetathese vorzuschlagen.

---

## 4 Entwicklung eines neuartigen *Bis*-NHC-Ruthenium-Komplexes

---

Bereits Ende der 90er Jahre waren sogenannte *Bis*-NHC-Komplexe, d.h. Ruthenium-Komplexe mit zwei NHC-Liganden bekannt (siehe Abbildung 4.1, Komplex **51** und **52**).<sup>32</sup> Im Jahr 2003 stellte Grubbs ebenfalls einen aus zwei Mesityl-NHC bestehenden *Bis*-NHC-Komplex (**50**) vor. Alle drei Komplexe zeigen in der RCM- oder ROMP-Reaktion nur bei höheren Temperaturen (80 °C in Toluol) überhaupt eine Aktivität, die aber, verglichen mit bekannten Katalysatoren, sehr gering ist.<sup>69</sup> Aus diesem Grund blieben *Bis*-NHC-Komplexe über lange Jahre wenig beachtet.



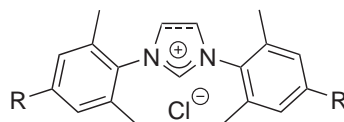
**Abbildung 4.1:** Bekannte Ruthenium-Bis-NHC-Komplexe.

Die Gründe für die fehlende Aktivität dieser Komplexe in der Katalyse lassen sich auf die Stärke der NHC-Ruthenium-Bindung zurückführen. Wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben, sind die NHC-Ruthenium-Bindungen gegenüber Phosphin-Ruthenium-Bindungen relativ stark,<sup>42</sup> was beispielsweise in Grubbs II-Katalysatoren zu sehr stabilen Komplexen führt. Jedoch bleibt im Grubbs II-Komplex, der eine gemischte Koordinationssphäre (NHC und PCy<sub>3</sub>) besitzt, mit Tricyclohexylphosphin ein Ligand am Ruthenium erhalten, der recht leicht dissoziieren kann, um eine Koordinationsstelle für das Substrat (und damit der Metathesereaktion) freizugeben. Die Vermutung liegt also nahe, dass die NHC-Ruthenium-Bindungen in *Bis*-NHC-Komplexen wie **50**, **51** und **52** zu stark sind und somit der dissoziative Reaktionsweg im Vergleich zu einem Grubbs II-Komplex enorm erschwert wird. Es steht letztlich keine freie Koordinationsstelle für die Metathese zur Verfügung.

Wie ließe sich nun auf dieser Grundlage ein *Bis*-NHC-Komplex herstellen, der metatheseaktiv ist, aber gleichzeitig möglicherweise von der Stabilität der NHC-Ruthenium-Bindung profitieren kann?

---

Die Idee war, einen der beiden NHC-Liganden so zu modifizieren, dass er „bereitwilliger“ vom Ruthenium dissoziieren kann. Aus der Dissertation von *Steffen Leuthäuser*<sup>51</sup> war bekannt, dass durch eine Modifikation der *para*-Position im aromatischen System des NHC die Elektronendichte am Ruthenium verändert werden kann.



**Abbildung 4.2:** Von *Leuthäuser* in *para*-Position des aromatischen Systems modifizierte NHC-Liganden.

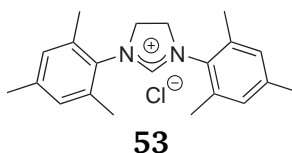
Die Substitution der *para*-Position gelang mit verschiedenen Gruppen die sowohl +I oder +M als auch -I oder -M Effekte aufweisen. Je nach Wahl des Rests R konnte so die Elektronendichte am Ruthenium beeinflusst werden. Er fand weiterhin heraus, dass das Donorvermögen des NHCs durch elektronenziehende Gruppen (R=SO<sub>2</sub>Ar) so weit herabgesenkt werden kann, dass es vergleichbar zum Donorvermögen eines Tricyclohexylphosphins wird (siehe auch Kapitel 4.1.1.2). Das Ziel dieser Arbeit war es nun, das aromatische System im NHC-Ligand mit einer oder mehreren elektronenziehenden Gruppen zu versehen, um auf diese Weise einen elektronenarmen NHC-Ligand zu generieren, der ein noch schlechteres Donorvermögen als PCy<sub>3</sub> besitzt. Dieser NHC-Ligand könnte dann im *Bis*-NHC-Komplex eine ähnliche Reaktivität wie ein PCy<sub>3</sub>-Ligand in Grubbs II-Komplexen besitzen. Durch die Schwächung einer der beiden NHC-Ruthenium-Bindungen könnte der elektronenärmere NHC-Ligand (kurz NHC<sub>ewg</sub>, mit ewg für „electron withdrawing group“) dann leichter vom Metallzentrum dissoziieren und die Koordinationsstelle für das Substrat freigeben.

---

## 4.1 Darstellung elektronenarmer NHC-Liganden

---

Die Herstellung eines elektronenarmen NHC sollte recht einfach und ohne großen Syntheseaufwand erreicht werden. Deshalb wurde als Grundkörper das bekannte Imidazoliniumchlorid **53** gewählt. Dieses lässt sich ohne großen Aufwand in größeren Mengen nach bekannten Routen darstellen (siehe Abbildung 2.6 Kapitel 2.3.1). Aus den Arbeiten von *Leuthäuser* war bekannt, dass die Einführung einer elektronenziehenden Gruppe auf der Stufe des Anilins nicht gelingt, weil das so generierte elektronenarme Anilin nicht mehr mit Glyoxal zum Diimin umgesetzt werden kann.<sup>51</sup> Eine Funktionalisierung mit elektronenarmen Gruppen kam also nur im Imidazoliniumsalz **53** in Frage.



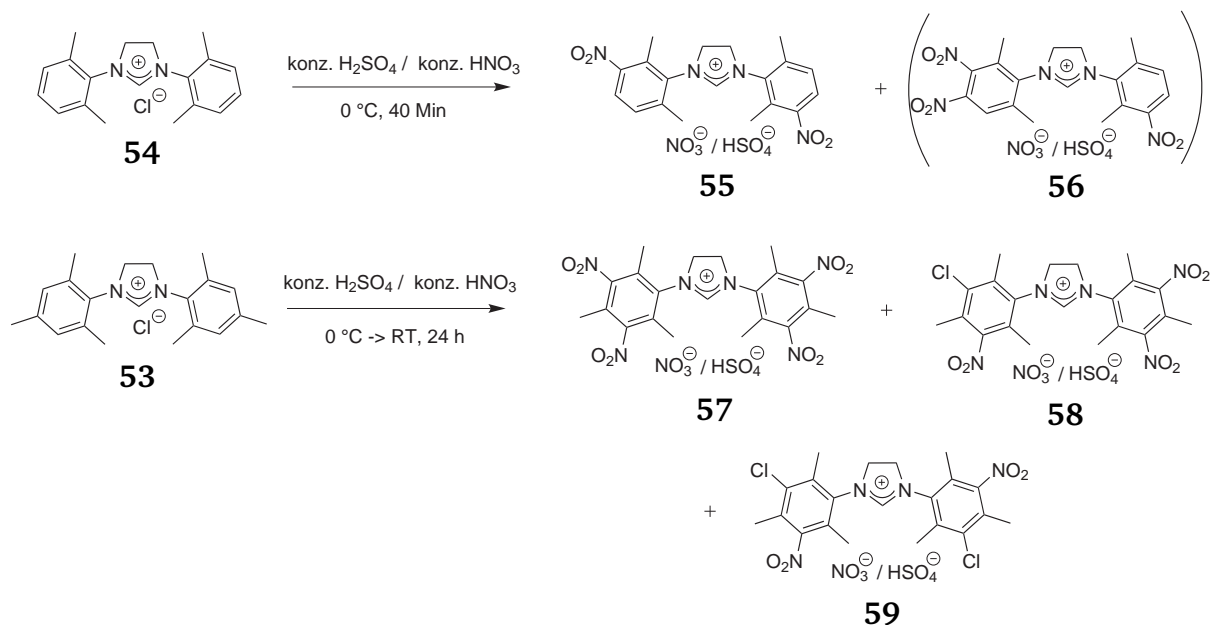
**Abbildung 4.3:** 2,4,6-trimethyl-imidazoliniumchlorid **53**

Im Imidazoliniumsalz **53** sind nur noch zwei Positionen am Aromaten für eine Funktionalisierung frei. Als eine der einfachsten und gängigsten Methoden zur Funktionalisierung von aromatischen Systemen wurde die aromatische Nitrierung in Betracht gezogen. Die Einführung der Nitro-Gruppe mit Nitriersäure sollte recht einfach sein und die Nitro-Gruppe sollte für genügend Elektronenzug sorgen. Es stellte sich nur die Frage, ob das Imidazoliniumsalz die drastischen Bedingungen der Nitrierung unbeschadet überlebt.

In einem ersten Versuch wurde das Imidazoliniumchlorid **53** zu Nitriersäure (konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  / konz.  $\text{HNO}_3$ ) bei  $0^\circ\text{C}$  gegeben und für 2 Stunden gerührt. Das Salz löste sich dabei vollständig auf. Das vermeintliche Produkt ließ sich leicht durch Ausfällen in Eiswasser als graues Pulver isolieren. Dieses wurde durch Waschen mit Wasser von Resten an Säure befreit. Eine NMR-spektroskopische Analyse zeigte jedoch eine Mischung von Nitrierprodukten. Es wurde vermutlich eine Mischung aus 2-, 3- und 4-fach nitriertem Produkt erhalten, da noch Signale von aromatischen Protonen verblieben waren.

Um die Reaktion selektiv zum 2- bzw. 4-fach nitrierten Imidazoliniumsalz zu führen, wurden die Reaktionszeit und die Temperatur systematisch variiert. Dabei zeigte sich, dass die 2-fach Nitrierung mit dem Imidazoliniumsalz **53** stets zu vielen Nebenprodukten führte. Ein Wechsel auf das 2,6-Dimethyl-Imidazoliniumchlorid **54** und eine Reaktionszeit von 40 Minuten bei  $0^\circ\text{C}$  führte aber zum gewünschten 2-fach nitrier-

ten Imidazoliniumsalz **54**. Für eine 4-fach Nitrierung wurde die Reaktion über Nacht von 0 °C auf Raumtemperatur erwärmt. Nach anschließender Aufarbeitung konnte ein gelbliches Pulver isoliert werden.

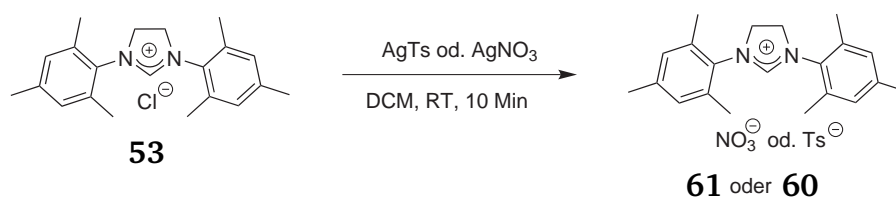


**Schema 4.1:** Nitrierung der Imidazoliniumsalze zu den Nitro-substituierten Salzen.

Eine erneute NMR-Analyse der nun isolierten Produkte zeigte im Falle der 2-fach Nitrierung das gewünschte Produkt **55** mit einer leichten Verunreinigung aus 3-fach substituiertem Produkt **56**. Im Falle der 4-fach Nitrierung waren allerdings immer noch Nebenprodukte vorhanden. Im  $^1\text{H}$ -NMR waren deutlich mehr Methylgruppensignale vorhanden als erwartet. Die drei unerwarteten Methylsignale deuteten auf die Entstehung eines unsymmetrischen aromatischen Systems hin, welches aber keine Signale von aromatischen Protonen aufwies. Die Analyse der Substanz per Massenspektrometrie ergab schließlich, dass neben der gewünschten Nitrierung auch eine Chlorierung des aromatischen Systems stattgefunden hatte, die vermutlich zu den Produkten **58** und **59** führte. Scheinbar wurde durch die starke Oxidationskraft der Nitriersäure und die lange Reaktionszeit das Chlorid-Gegenion des Imidazoliniumsalzes **53** zu Chlor oxidiert, welches anschließend den Aromaten chlorierte. Weiterhin wurde bei der Nitrierung ein Austausch des Anions von Chlorid zu einer Mischung aus Hydrogensulfat und Nitrat beobachtet.

Um eine Chlorierung des Aromaten zu umgehen, wurde vor der Nitrierung ein Wechsel des Anions gegen Tosylat bzw. Nitrat durchgeführt. Der Austausch gelang in Dichlormethan mit Silbertosylat oder Silbernitrat quantitativ, weil das entstehende Silberchlorid sofort als Feststoff ausfällt. Das so hergestellte Imidazoliniumtosylat **60** bzw. -nitrat **61**

lässt sich nun ohne Bildung von Nebenprodukten unter gleichen Bedingungen direkt zum Imidazoliniumsalz **57** nitrieren.



**Schema 4.2:** Austausch des Anions im Salz **53** mit Silbertosylat oder -nitrat.

Die Darstellung der entsprechend ungesättigten Imidazoliumsalze wurde im Zuge dieser Arbeit auch untersucht. Sie erwies sich aber als deutlich schwieriger, weil die Löslichkeit der Produkte die Isolierung durch Fällern aus Wasser nicht zuließ. Auch Versuche, das Produkt extraktiv zu gewinnen, schlugen fehl, weshalb an dieser Stelle alle weiteren Versuche zur Darstellung der ungesättigten Analoga abgebrochen wurden.

---

#### 4.1.1 Charakterisierung des Donorvermögens

---

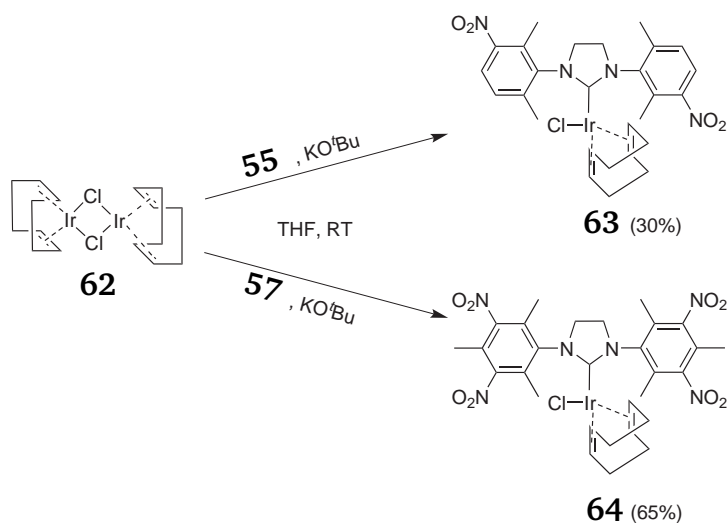
---

##### 4.1.1.1 Darstellung der Iridium-NHC-Komplexe

---

Zur Bestimmung des Donorvermögens verschiedener NHC- oder Phosphin-Liganden wird gerne auf die bereits in Kapitel 2.3.2 beschriebene Methode zur Bestimmung der TEP-Werte mittels Iridium- oder Nickelcarbonylkomplexen zurückgegriffen. In einer Veröffentlichung von *Steffen Leuthäuser*<sup>52</sup> aus unserer Arbeitsgruppe wird beschrieben, wie es möglich ist, das Donorvermögen verschiedener substituierter NHC-Liganden zu bestimmen und miteinander zu vergleichen. Dazu werden zunächst die (NHC)IrCl(cod)-Komplexe hergestellt. Diese werden anschließend durch Reaktion mit Kohlenmonoxidgas direkt in die Iridium-NHC-Carbonylkomplexe umgewandelt. In der Arbeit von *Leuthäuser* stellte sich heraus, dass auch das Redoxpotential des Iridiums (Ir(I)/Ir(II)) im (NHC)IrCl(cod)-Komplex bereits ein Maß für die Donorfähigkeit des NHC-Liganden darstellt. Ihm gelang es auf diese Weise, das Donorvermögen von 14 NHC-Liganden miteinander zu vergleichen. Um eine Aussage über das Donorvermögen der nitrierten NHC-Liganden treffen zu können und dieses mit anderen NHC-Liganden vergleichbar zu machen, wurden die entsprechenden Iridiumkomplexe mit den nitrierten Imidazoliniumsalzen dargestellt.

Die Synthese der Iridium(NHC)cod-Komplexe gelang nach einer Vorschrift von *Herrmann*.<sup>70</sup>

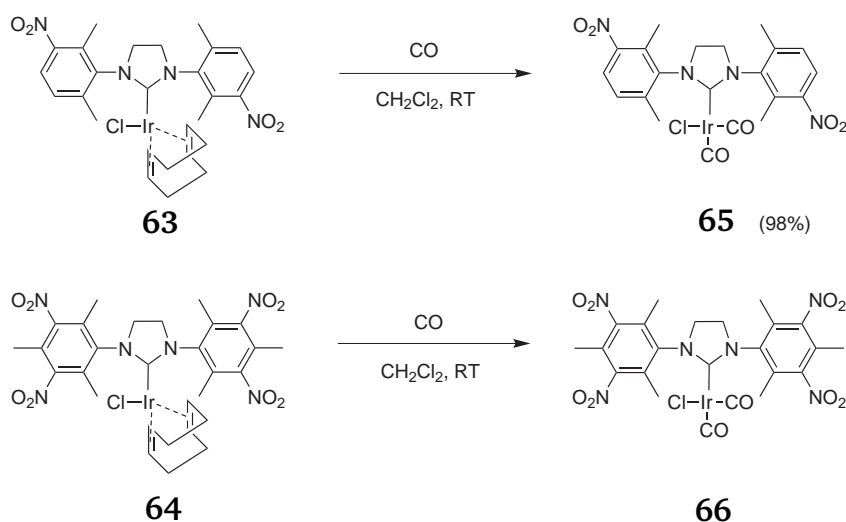


**Schema 4.3:** Darstellung der IrCl(NHC)-cod-Komplexe.

Ausgehend von Iridium-Komplex **62** lässt sich das NHC durch in situ Deprotonierung des Imidazoliniumsalzes mit Kalium-*tert*-butanolat einführen. Auf diese Weise werden die Iridiumkomplexe **63** und **64** als luftstabile hellgelbe Pulver dargestellt (siehe Schema 4.3).

Bevor die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchung diskutiert werden, soll die Synthese der Carbonyl-Komplexe beschrieben werden.

Ausgehend von den beiden Komplexen **63** und **64** können durch einen Austausch des labilen cod-Liganden zwei CO-Liganden eingeführt werden. Auf diesem Weg ließ sich



**Schema 4.4:** Darstellung der IrCl(NHC)(CO)<sub>2</sub> - Komplexe.

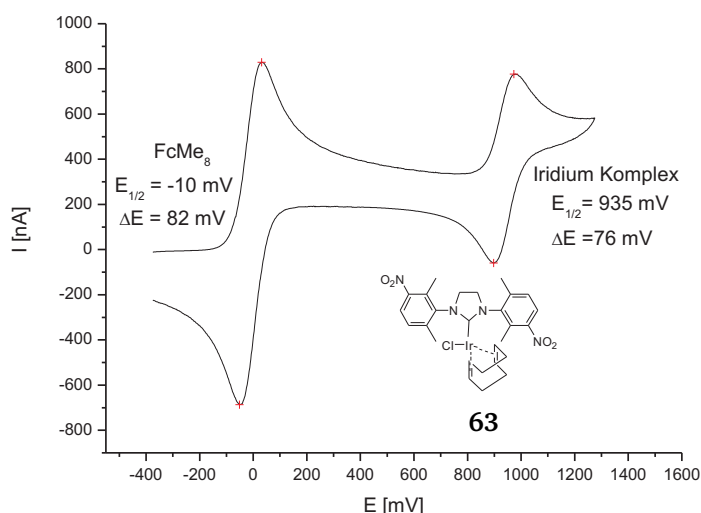
Komplex **65** als ein schwach gelbes Pulver in sehr hohen Ausbeuten darstellen. Die Synthese von Komplex **66** erwies sich als schwierig, weil bereits der IrCl-NHC-cod-Komplex **64** eine sehr schlechte Löslichkeit sowohl in THF als auch in Dichlormethan zeigte. Das

isolierte Produkt war in DMSO, DCM und THF ebenfalls nicht löslich, sodass es zwar per NMR und Massenspektrometrie nachgewiesen werden konnte, jede weitere Analytik aber aufgrund der schlechten Löslichkeit fehlschlug.

#### 4.1.1.2 Diskussion der elektrochemischen und IR-spektroskopischen Analysen

Weisen diese, mit stark elektronenziehenden Nitro-Substituenten versehenen NHC-Liganden, wirklich schlechtere Donoreigenschaften auf als bekannte NHC-Liganden? Eignen sie sich dann auch als „Abgangsgruppen“ in Bis-NHC-Komplexen?

Um diese Fragen zu beantworten, wurden die (NHC)IrCl(cod)-Komplexe zunächst mittels Cyclovoltammetrie (CV) untersucht. Gemessen wurde dabei das Redoxpotential des Iridiums. In Abbildung 4.4 ist das Cyclovoltammogramm für den 2-fach Nitro-substituierten (NHC)IrCl(cod)-Komplex dargestellt.



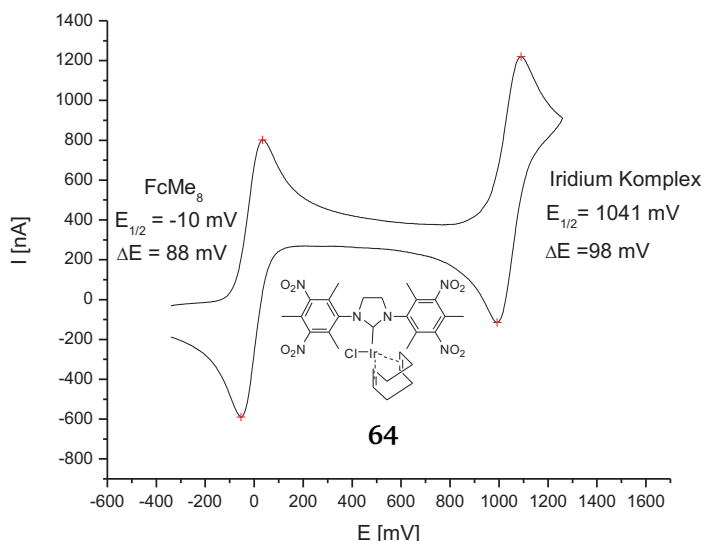
**Abbildung 4.4:** Cyclovoltammogramm des Komplex **63** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Zu erkennen ist die Differenz zwischen Oxidations- und Reduktionswelle ( $\Delta E$ ) von 76 mV, die ein wichtiges Kriterium für die Reversibilität des elektrochemischen Prozesses ist. Ist dieser ein Ein-Elektronen-Prozess, so beträgt die Differenz idealerweise 57 mV bei 25 °C<sup>71</sup> und man spricht von einem vollständig reversiblen Prozess.

In der Realität kann diese Differenz bis zu 100 mV betragen, man spricht dann von Quasi-Reversibilität. Das Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  (das arithmetische Mittel aus dem Maximum der Oxidations- und Reduktionswelle) für Komplex **63** beträgt 935 mV (referenziert wurde gegen Octamethylferrocen  $\text{FcMe}_8$ ).



Für den 4-fach Nitro-NHC-Iridium-cod-Komplex **64** wurde ebenfalls das Cyclovoltammogramm aufgenommen und ist in Abbildung 4.5 dargestellt.



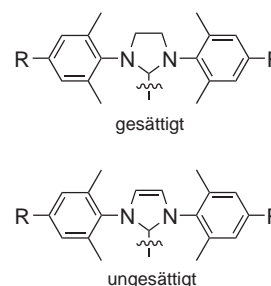
**Abbildung 4.5:** Cylcovoltammogramm des Komplex **64** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Das Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  ist mit 1041 mV nochmals um knapp 100 mV höher als in dem nur mit zwei Nitro-Gruppen versehenen NHC-Komplex **63**.

Vergleicht man die auf diese Weise gewonnenen Daten mit den bereits von *Leuthäuser* ermittelten Werten, so wird deutlich, dass die beiden neuartigen NHC-Liganden **55** und **57** in der Tat die bis dato geringste Donorfähigkeit aufwiesen (siehe Tabelle 4.1).

**Tabelle 4.1:** Vergleich der gemessenen Redoxpotentiale für die NHC-Komplexe **63** und **64** mit Literaturdaten.<sup>52</sup>

| [IrCl(cod)(NHC)]                 |           | ungesättigt   |                 | gesättigt    |               |                 |
|----------------------------------|-----------|---------------|-----------------|--------------|---------------|-----------------|
| R =                              | NHC       | $E_{1/2}$ [V] | $\Delta E$ [mV] | NHC          | $E_{1/2}$ [V] | $\Delta E$ [mV] |
| NEt <sub>2</sub>                 | <b>67</b> | 0.648         | 80              | <b>74</b>    | 0.591         | 68              |
| OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> | <b>68</b> | 0.761         | 80              | <b>75</b>    | 0.730         | 86              |
| Me                               | <b>69</b> | 0.765         | 80              | <b>76</b>    | 0.735         | 76              |
| H                                | <b>70</b> | 0.786         | 78              | <b>77</b>    | 0.759         | 77              |
| Br                               | <b>71</b> | 0.862         | 78              | <b>78</b>    | 0.838         | 82              |
| SOAr                             | <b>72</b> | 0.870         | 72              | <b>79</b>    | 0.846         | 86              |
| SO <sub>2</sub> Ar               | <b>73</b> | 0.920         | 80              | <b>80</b>    | 0.910         | 76              |
| [IrCl(cod)(PCy <sub>3</sub> )]   |           | 0.948         | 94              |              |               |                 |
| <b>Komplex 63</b>                |           |               |                 | <b>0.935</b> |               |                 |
| <b>Komplex 64</b>                |           |               |                 | <b>1.041</b> |               |                 |



Während der NHC-Ligand in Komplex **73** mit einem SO<sub>2</sub>Aryl-Substituent bereits von seinem Donorvermögen vergleichbar mit Tricyclohexylphosphin ist, besitzen die beiden neuen Liganden **56** und **57** eine noch schwächere Donorwirkung als PCy<sub>3</sub>.

Um zusätzlich die TEP-Werte zu erhalten, wurden die Iridium-Carbonylkomplexe **65** und **66** per IR-Spektroskopie untersucht. Dabei wird die Frequenz der zwei CO-Streckschwingungsbanden bestimmt. Der TEP berechnet sich dann nach einer Formel aus Tabelle 4.2 über den Mittelwert der beiden Banden. Für Komplex **65** ließ sich ein TEP-Wert von  $2060\text{ cm}^{-1}$  bestimmen. Für Komplex **66** war eine Messung leider aufgrund der schlechten Löslichkeit des vermeintlichen Produktes nicht möglich. Es ließ sich jedoch aus einer Auftragung der erhaltenen Redoxpotentiale gegen den Mittelwert der CO-Schwingungen (Daten aus der Veröffentlichung von *Leuthäuser*) der Mittelwert für die CO-Schwingung des Komplexes **66** extrapolieren.

**Tabelle 4.2:** Vergleich der bestimmten TEP-Werte für die NHC-Komplexe **65** und **66** mit Literaturdaten.<sup>52</sup>

| [IrCl(CO) <sub>2</sub> (NHC)]               |           | ungesättigt                            |                          | gesättigt |  |
|---|-----------|--|--------------------------|-----------|--|
| R =   | NHC       | $\nu[\text{cm}^{-1}]$                  | TEP [ $\text{cm}^{-1}$ ] | NHC       | $\nu[\text{cm}^{-1}]$ TEP [ $\text{cm}^{-1}$ ] |
| NEt <sub>2</sub>                            | <b>67</b> | 1978/<br>2064                          | 2052.2                   | <b>74</b> | 1979/<br>2065 2052.9                           |
| Me  | <b>69</b> | 1980/<br>2066                          | 2053.6                   | <b>76</b> | 1981/<br>2068 2054.7                           |
| H   | <b>70</b> | 1981/<br>2067                          | 2054.3                   | <b>77</b> | 1981/<br>2068 2055.1                           |
| Br  | <b>71</b> | 1982/<br>2069                          | 2055.4                   | <b>78</b> | 1984/<br>2071 2056.9                           |
| SOAr  | <b>72</b> | 1984/<br>2073                          | 2057.6                   | <b>79</b> | 1985/<br>2073 2057.9                           |
| SO <sub>2</sub> Ar                          | <b>73</b> | 1985/<br>2074                          | 2058.6                   | <b>80</b> | 1986/<br>2075 2059.0                           |
| [IrCl(CO) <sub>2</sub> (PCy <sub>3</sub> )] |           | 1985/<br>2074                          | 2058.6                   |           |  |
| <b>Komplex 65</b>                           |           | 1988/<br>2076                          | 2060.0                   |           |  |
| <b>Komplex 66</b>                           |           | $\nu_{\text{av}}$<br>2034 <sup>a</sup> | 2061.2 <sup>b</sup>      |           |  |

gesättigt

ungesättigt

$$\text{TEP} = 0.722 \nu_{\text{av}}(\text{CO}) + 593\text{ cm}^{-1}$$

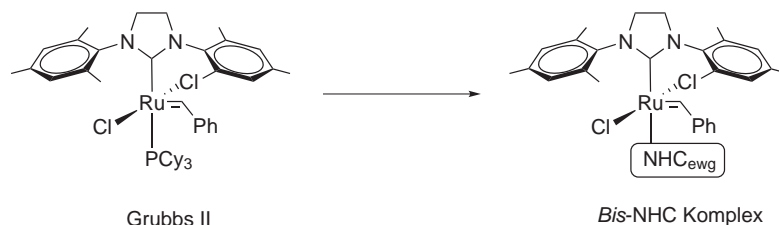
a: mittels Extrapolation gegen Redox Potentiale bestimmt.  
b: aus dem extrapolierten Mittelwert der CO Schwingung bestimmt.

Daraus errechnet sich ein TEP-Wert von  $2061.2\text{ cm}^{-1}$ . Vergleicht man die beiden TEP-Werte erneut mit den Werten der Komplexe **67** - **80** (siehe Tabelle 4.2), so wird auch hier deutlich, dass die beiden Nitro-substituierten NHC-Liganden ein geringeres Donorvermögen als PCy<sub>3</sub> besitzen. Die Einführung von Nitro-Substituenten in das NHC führte in der Tat zu sehr elektronenarmen NHC-Liganden. Diese sollten nun auf ihre Eignung als Liganden in *Bis*-NHC-Komplexen getestet werden.

#### 4.1.2 Darstellung des *Bis*-NHC-Komplexes

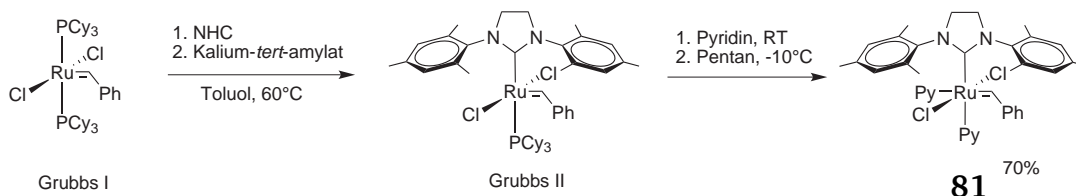
Der Austausch eines PCy<sub>3</sub>-Liganden im Grubbs II gegen einen elektronenarmen (NHC<sub>ewg</sub>)-Liganden (NHC mit elektronenziehendem Substituent = NHC<sub>ewg</sub>) sollte zwei entscheidende Vorteile mit sich bringen. Zum einen sollte das NHC<sub>ewg</sub> leicht als Ab-

gangsgruppe, wie  $\text{PCy}_3$  im Grubbs II-Komplex, dienen, zum anderen sollte die Abwesenheit eines Phosphin-Liganden die *Bis*-NHC-Komplexe stabiler gegen Oxidation machen und deren Abbauwege, die in Anwesenheit von Phosphin vorhanden sind,<sup>72</sup> verhindern.



**Abbildung 4.6:** Austausch des  $\text{PCy}_3$  gegen ein  $\text{NHC}_{\text{ewg}}$  zu einem *Bis*-NHC-Komplex.

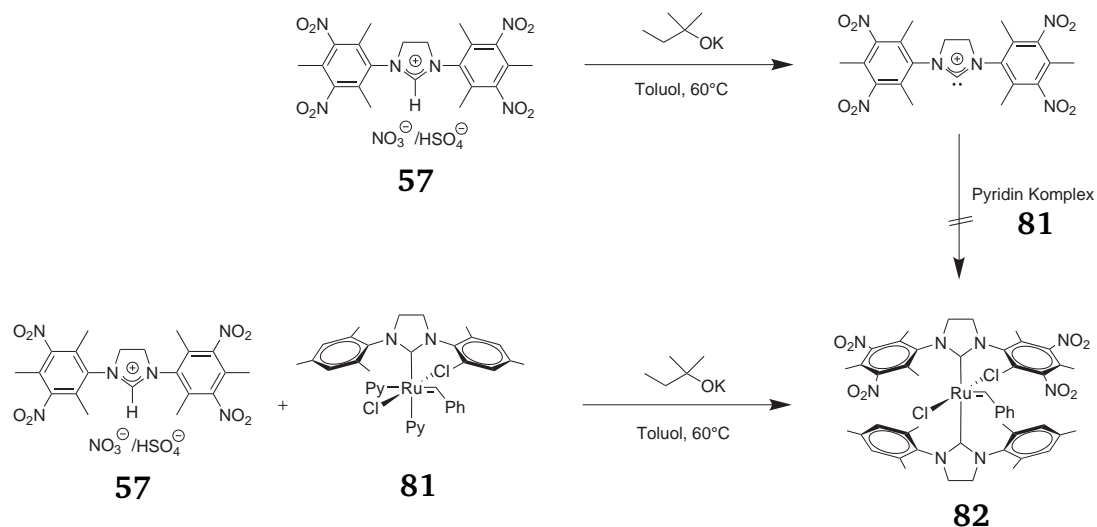
Der Zugang zu *Bis*-NHC-Komplexen ist allerdings nicht aus dem Grubbs II-Komplex möglich, weil die Substitution des  $\text{PCy}_3$  mit freiem Carben scheitert. Die Synthese gelang über den Pyridin-Komplex **81**. Zunächst wurde nach Standardmethode<sup>73</sup> der Grubbs I- und Grubbs II-Komplex dargestellt. Aus dem Grubbs II-Komplex ließ sich, nach einer leicht veränderten Vorschrift von *Sanford*<sup>63</sup>, durch kurzes Rühren in reinem Pyridin und Ausfällen des Produkts in Pentan ( $-10^\circ\text{C}$ ), der Pyridin-Komplex als hellgrünes Pulver isolieren.



**Schema 4.5:** Darstellung des Pyridin-Komplexes **81** ausgehend von Grubbs I-Komplex

Zunächst sollte der *Bis*-NHC-Komplex durch Austausch des koordinierten Pyridins mit freiem Carben dargestellt werden. Als NHC-Ligand wurde direkt **57** verwendet, da dieser aufgrund seines schlechteren Donorvermögens (im Vergleich zu **55**) die bessere Abgangsgruppe sein sollte. Das Imidazoliniumsalz **57** sollte mit Kaliumamylat als Base deprotoniert werden.

Es zeigte sich jedoch bei Zugabe der Base zu der milchig-weißen Suspension aus Imidazoliniumsalz und Toluol eine schlagartige Farbänderung zu dunkelbraun bis schwarz. Normalerweise erhält man eine leicht gelblich-klare Lösung, welche eine komplette Deprotonierung des Salzes zum NHC anzeigt. Trotzdem wurde zu dieser Mischung der Pyridin-Komplex **81** gegeben. Die Beobachtung des Reaktionsfortschritts per Dünnschicht-Chromatographie nach ca. 15 Minuten zeigte einen noch vorhandenen Pyridin-Komplex, aber auch einige neue Produkte, jedoch kein definiertes Hauptprodukt, sodass dieser Ansatz verworfen wurde.



**Schema 4.6:** Darstellung des *Bis*-NHC-Komplexes **82**.

Vermutlich trat eine unerwünschte Reaktion der Base mit dem Imidazoliniumsalz ein, was die dunkle Farbe verursachte. In einem neuen Versuch wurde deshalb, um die unerwünschte Reaktion der Base mit dem Imidazoliniumsalz zu unterdrücken, zunächst **57** und der Pyridin-Komplex **81** in Toluol vorgelegt und die Base anschließend unter heftigem Rühren zugegeben. Erneut wurde die Lösung tiefbraun bis schwarz. Allerdings zeigte die Dünnschicht-Chromatographie neben dem Pyridin-Komplex und einigen Nebenprodukten ein Hauptprodukt mit leicht hellbrauner Farbe. Das Produkt **82** ließ sich durch Aufreinigung mittels Säulenchromatographie isolieren. NMR-Spektroskopie bestätigte, dass es sich um einen *Bis*-NHC-Komplex handelt. Die Verschiebung des Benzyliden-Protons hatte sich im Vergleich zum Pyridin-Komplex **81** von 19.67 auf 18.99 ppm geändert und die Signale von beiden verschiedenen NHC-Liganden waren teils verbreitert zu erkennen. Dies lässt auf eine behinderte Rotation im Komplex **82** schließen, die zu einem Verlust an Symmetrie und daher zu deutlich mehr Resonanzen im NMR führt. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR sind deutlich zwei verschiedene Resonanzen für die direkt am Ruthenium koordinierten Kohlenstoffatome des NHC zu sehen (225.0 ppm und 218.0 ppm). Die beiden verschiedenen Signale beweisen eindeutig, dass zwei verschiedene NHC-Liganden am Ruthenium koordiniert sind. Letztlich bestätigte auch die Massenspektrometrie die Existenz des neuen Komplexes **82**.

Selbst nach der Optimierung dieser Synthesemethode war die Ausbeute der Reaktion mit 49% noch moderat. Alternativ wurde versucht, das NHC über einen Silberkomplex einzuführen. Lässt man ein Imidazoliniumsalz mit Silberoxid reagieren, so bildet sich in der Regel ein Silber-NHC-Komplex, der gerne als NHC-Transfer-Reagenz verwendet wird. Der Vorteil dieser Methode ist der Verzicht auf Base, um so, unter „milden“ Bedingungen einen Metall-NHC-Komplex zu bilden.

---

Leider blieb die Reaktion des Imidazoliniumsalzes **57** mit Silberoxid aus. Aus Erfahrungen in unserer Arbeitsgruppe war allerdings schon bekannt, dass die Reaktion von Ag<sub>2</sub>O mit Mesityl-NHC-Salzen sehr schlecht funktioniert oder ganz ausbleibt. Es gelang nicht, die Synthese weiter zu optimieren, sodass man sich mit Ausbeuten von 40-50% zufrieden gab.

Die Synthese eines neuen Typs von Ruthenium-Katalysator war gelungen. Er besitzt sowohl einen elektronenreichen NHC-Liganden als auch einen relativ elektronenarmen NHC-Liganden. Letzterer sollte sich vom Ruthenium lösen können und damit die aktive Spezies generieren. Der Komplex sollte ferner durch die Anwesenheit zweier NHC-Liganden deutlich stabiler sein als die bekannten Grubbs II- oder Grubbs-Hoveyda-Komplexe.

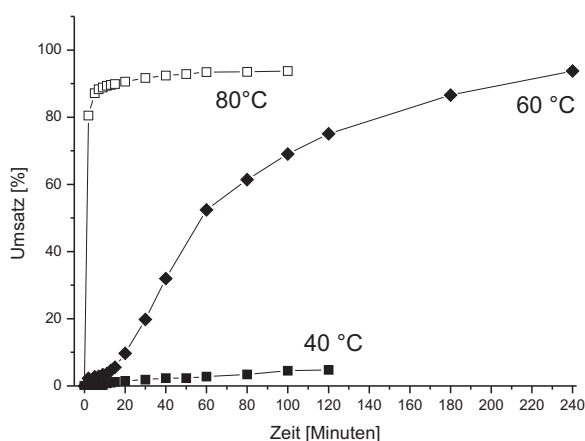
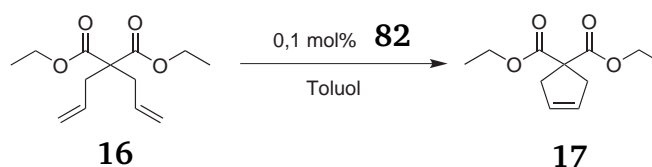
Im Folgenden wurde getestet, ob der neue *Bis*-NHC-Komplex **82** für die Katalyse geeignet ist. Dazu wurde die Aktivität von **82** in der Ringschluss- und Enin-Metathese mit Standard-Testsubstraten untersucht und die erhaltenen Ergebnisse diskutiert.

## 4.2 Katalyse

### 4.2.1 RCM

Zunächst sollte mit Hilfe des Standardsubstrats Diethyldiallylmalonat **16** (DEDAM) untersucht werden, ob **82** einen für die RCM geeigneten Katalysator darstellt.

Dazu wurde eine RCM-Reaktion mit 0,1 mol% Katalysator in Toluol bei 40 °C durchgeführt. Es zeigte sich nach 20 Minuten, dass kein Umsatz zum Produkt **17** erfolgt war. Auch nach 2 Stunden Reaktionszeit konnten per Gaschromatographie (GC) keine nennenswerten Mengen Produkt nachgewiesen werden (<10%). Bei 40 °C schien also kaum eine Metathesereaktion stattzufinden. Da bekannt ist, dass die NHC-Ruthenium-Bindung recht stark ist, wurde bei höheren Temperaturen gearbeitet, um die Dissoziation eines NHC-Liganden zu begünstigen. Die Metathese bei 60 °C unter gleichen Bedingungen führte bereits nach 3 1/2 Stunden zu ca. 90% Umsatz.



**Abbildung 4.7:** Umsatz-Zeit-Diagramm für die RCM von DEDAM (Umsätze per GC bestimmt).

In der aufgenommenen Umsatz-Zeit-Kurve ist zu erkennen, dass in den ersten 30 Minuten nur relativ wenig Produkt gebildet wurde. Die Reaktion schien eine Initiierungsphase zu durchlaufen. Von der Aktivitätssteigerung beim Erhöhen der Temperatur von 40 auf 60 °C motiviert, wurde die Reaktion nochmals bei 80 °C durchgeführt. Aus Abbil-

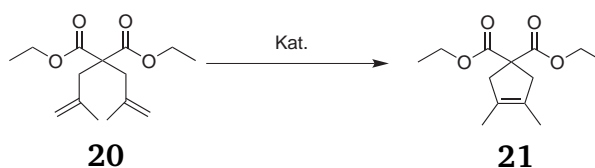
nung 4.7 wird deutlich, dass der Umsatz bereits nach 2 Minuten 80% erreicht und nach ca. 20 Minuten auf einen Endumsatz von ca. 90% ansteigt.

Aus diesen Ergebnissen wird ersichtlich, dass erhöhte Temperaturen von 80 °C nötig sind, um die Metathese-Reaktion mit **82** effektiv zu katalysieren. Vermutlich bedarf es einer gewissen Aktivierungsenergie, um einen der beiden NHC-Liganden zur Dissoziation zu bringen.

Zunächst erschienen diese hohen Temperaturen als Nachteil. Jedoch fiel nach einer Recherche in der Literatur auf, dass bei der RCM sterisch anspruchsvoller Substrate zu tri- oder tetrasubstituierten Olefinen fast ausschließlich in Toluol bei erhöhter Temperatur gearbeitet wird.<sup>66,74</sup>

Wäre es also möglich, die RCM sterisch anspruchsvoller Substrate mit Katalysator **82** effizienter zu gestalten?

Als Modellsubstrat für sterisch anspruchsvolle RCM-Reaktionen wurde zunächst das Diethylmalonat **20** verwendet, weil die RCM zur tetrasubstituierten Doppelbindung hier sehr schwierig scheint.



**Schema 4.7:** RCM des sterisch anspruchsvollen Diethyldiallylmalonats **20** zum Produkt **21**.

Die Katalyse mit 0,1 mol% **82** bei 80 °C in Toluol brachte bereits einen geringen Umsatz von ca. 15%. Beim Erhöhen der Beladung auf 0,5 mol% konnte der Umsatz nach 3 Std. auf 48% gesteigert werden. Eine weitere Optimierung des Umsatzes auf 65% konnte durch portionsweise Zugabe (5 mal je 0,1 mol% Katalysator) erreicht werden. Steigert man die Beladung letztlich auf 1 mol% werden 78% Umsatz erhalten (nach Isolierung 75% Ausbeute). Auch eine Erhöhung der Temperatur auf 100 °C wurde getestet, führte aber erneut zu sinkenden Umsätzen, sodass im weiteren Verlauf der Tests die 80 °C beibehalten wurden.

Nach diesen positiven Ergebnissen wurden weitere Testsubstrate in der Katalyse untersucht. So gut wie alle Substrate sind kommerziell nicht erhältlich und wurden nach bekannten Syntheserouten selbst dargestellt. Die RCM-Reaktion dieser Substrate wurde unter gleichen Bedingungen (0.02 M Substrat, 80 °C, Toluol) mit verschiedenen Katalysatorbeladungen durchgeführt. Die Ergebnisse aus der Katalyse sind in Tabelle 4.3 gezeigt.

Die herausragende Aktivität von Katalysator **82** wird vor allem im Vergleich mit bekannten Systemen deutlich. Die gezeigten Substrate wurden neben Komplex **82** zusätzlich

**Tabelle 4.3:** RCM verschiedener Substrate in Toluol bei 80 °C nach 3 Stunden Reaktionszeit.

| Eintrag | Metathese Reaktion | Katalysator<br>Beladung [mol%]        | <b>82</b>                   | <b>13</b>            | <b>14</b>          |
|---------|--------------------|---------------------------------------|-----------------------------|----------------------|--------------------|
| 1       |                    | 0.1                                   | 99%                         | -                    | -                  |
| 2       |                    | 0.1                                   | 99%                         | -                    | -                  |
| 3       |                    | 0.1<br>0.25<br>0.5                    | 99%<br>99%<br>99% (>95%)    | -                    | -                  |
| 4       |                    | 0.5<br>0.5 <sup>a</sup><br>1.0<br>2.5 | 48%<br>65%<br>78%(75%)<br>- | 3%<br>-<br>-<br>19%  | 6%<br>-<br>-       |
| 5       |                    | 0.5<br>0.5                            | 98% (>95%)<br>3%(-)         | 11%<br>-             | 28%<br>-           |
| 6       |                    | 0.5                                   | 26% (>20%)                  | 2%                   | 3%                 |
| 7       |                    | 0.5<br>2.5                            | 98%<br>-                    | 23%<br>31%           | 68%<br>-           |
| 8       |                    | 0.5                                   | 80%                         | 25%                  | 25%                |
| 9       |                    | 0.25<br>0.5<br>2.5                    | 64%<br>99%<br>-             | 25%<br>26%<br>35%    | 64%<br>90%<br>-    |
| 10      |                    | 0.5<br>1.0<br>0.5<br>2.5              | 60%<br>87%<br>7% (-)<br>-   | 14%<br>-<br>-<br>23% | -<br>50%<br>-<br>- |
| 11      |                    | 0.25<br>0.5                           | 99% (>95%)<br>99%           | 37%<br>52%           | 58%<br>99%         |

a: Portionsweise Zugabe je 0,1 mol%

mit dem Grubbs I (**11**), Grubbs II (**13**) und dem Grubbs-Hoveyda Komplex (**14**) unter gleichen Bedingungen (siehe Tabelle 4.3) in der Katalyse getestet. Die Ergebnisse für den Grubbs I-Komplex sind nicht gezeigt, weil unter diesen Bedingungen in allen Reaktionen kein nennenswerter Umsatz beobachtet werden konnte. Es scheint, als sei der Grubbs I-Komplex bei 80 °C in Toluol nicht stabil.

Der Grubbs II-Komplex zeigt mit allen Substraten nur moderate Ausbeuten von 5 - 52%. Vor allem bei Eintrag 4 und 9 ist der Umsatz bei 0,5 mol% Katalysator mit 3 - 25% sehr



---

schlecht. Selbst eine Erhöhung der Beladung auf bis zu 2,5 mol% verbessert den Umsatz nur minimal. Diese geringe Verbesserung bei Veränderung der Katalysatorbeladung von 0,5 auf 2,5 mol% deutet darauf hin, dass die Stabilität des Komplexes der limitierende Faktor ist. Daraus wird deutlich, dass der Grubbs II-Komplex selbst bei hohen Beladungen nicht an die Aktivität des *Bis*-NHC-Komplexes **82** heranreicht. Der Grubbs-Hoveyda-Komplex zeigt gerade bei 6-Ring-Produkten (Eintrag 9 und 11) respektable Umsätze, fällt aber bei Eintrag 4 und Eintrag 8 sehr deutlich zurück. Komplex **82** ist dem Grubbs-Hoveyda-Komplex in allen durchgeführten Katalysen in seiner Leistungsfähigkeit überlegen.

Noch deutlicher allerdings wird die hervorragende Aktivität des neuen *Bis*-NHC-Komplexes **82** beim Vergleich mit Ergebnissen anderer Gruppen. Zwar werden dort andere Ruthenium-Komplexe verwendet, jedoch handelt es sich in allen Fällen um optimierte Bedingungen zur Darstellung tetrasubstituierter Olefine per RCM.

Die Arbeitsgruppe um Grubbs<sup>67,74–76</sup> versuchte beispielsweise über eine Reduzierung der sterischen Belastung in modifizierten Grubbs II-Komplexen die RCM sterisch stark belasteter Substrate zu erreichen (siehe auch Kapitel 2.4). Während mit den Substraten aus Eintrag 3-5 und 8 (Tabelle 4.3) ebenfalls sehr gut Ausbeuten erreicht wurden, blieb der Umsatz beim Ester (Eintrag 6, Tabelle 4.3) völlig aus und zeigte beim Ether (Eintrag 7, Tabelle 4.3) nur einen Umsatz von maximal 78%. Allerdings wurden alle Katalysen bei der hohen Beladung von 5 mol% Katalysator bei 60°C in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durchgeführt. Im Gegensatz dazu können mit dem in dieser Arbeit vorgestellten System mit nur 0,25 - 1,0 mol% Katalysatorbeladung exzellente Umsätze mit den meisten der verwendeten Testsubstraten erzielt werden.

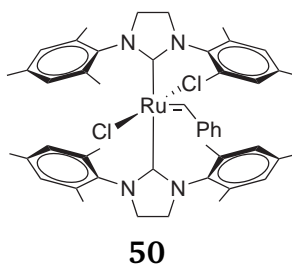
Die Arbeitsgruppe von Grela<sup>66</sup> untersuchte verschiedene Grubbs-Hoveyda-Komplexe mit den Substraten aus Eintrag 4 und 5 auf ihrer Aktivität in der Katalyse. Dabei zeigen der Grela-Komplex **33** und der Grubbs-Hoveyda-Komplex **14** bei 70°C in Toluol mit Eintrag 5 sehr gute Umsätze von bis zu 92% bei 1 mol% Katalysatorbeladung. Das schwierige Substrat aus Eintrag 4 Tabelle 4.3 hingegen wird von allen dort getesteten Katalysatoren selbst bei 5 mol% Beladung nur bis zu maximal 58% umgesetzt. Mit Komplex **82** lässt sich dieses Substrat bei schrittweiser Zugabe von 0,5 mol% (je 0,1 mol%) Katalysator bereits zu 65% umsetzen.

Nolan et al.<sup>77,78</sup> konnten beispielsweise mit dem Indenylidenkomplex **34** das tetrasubstituierte Alken (Eintrag 4, Tabelle 4.3) zu 85% umsetzen. Dafür werden aber ebenfalls 5 mol% Katalysator benötigt. Das Lacton aus Eintrag 6 stellt ein besonders schwieriges Substrat dar. Mit einem Standard-Grubbs-Katalysator lässt sich selbst mit 5 mol% Beladung kein Umsatz erzielen.<sup>75</sup> D'Annibale<sup>79</sup> erreicht mit der Verwendung von 20 mol% eines Grubbs 2. Generation Katalysators 40% Umsatz. Komplex **82** schafft die Umset-

zung mit 26% Umsatz (20% Ausbeute) bei nur 0,5 mol% Katalysator. Die Bildung des Cyclohepten-Derivats (Eintrag 10, Tabelle 4.3) wird von *Grubbs et al.* mit fünf verschiedenen Katalysatoren bei einer Beladung von 5 mol% mit einem Umsatz von 34-45% erreicht.<sup>67,75</sup>

Wie lässt sich nun diese herausragende Aktivität des neuartigen Komplexes **82** im Vergleich zu den bisher schlechten Aktivitäten anderer *Bis*-NHC-Komplexe erklären?

Zur Beantwortung dieser Frage wurde zunächst nach einer Vorschrift von *Grubbs*<sup>69</sup> Komplex **50** hergestellt und in der Ringschlussmetathese verschiedener, in Tabelle 4.3 gezeigter, Substrate getestet. Dies sollte als Vergleich der gezeigten Ergebnisse mit einem anderen *Bis*-NHC-Komplex dienen. Mit Komplex **50** ließ sich in allen Fällen kein Umsatz zum Produkt beobachten. Selbst 80 °C in Toluol schien keine Dissoziation eines der beiden gleichartigen NHC Liganden zu bewirken.

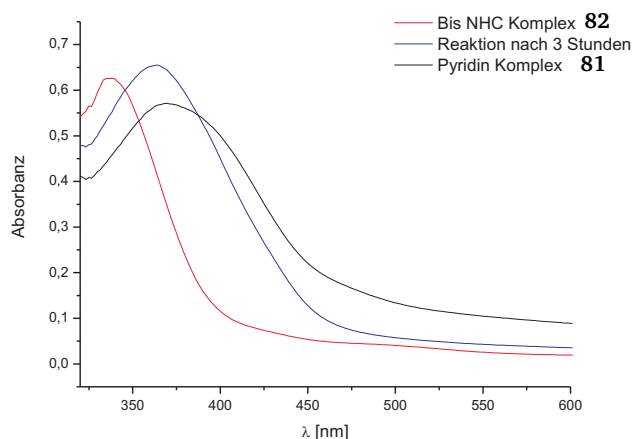


**Abbildung 4.8:** *Bis*-NHC Komplex aus dem Jahr 2003 von *Grubbs*.

Folglich scheint die Aktivität im neuen Komplex **82** in der Tat auf die gemischte Koordinationssphäre aus Mesityl-NHC und Nitro-NHC (NHC<sub>ewg</sub>) zurückzuführen zu sein.

Um Klarheit zu schaffen, welcher der beiden NHC-Liganden als „Abgangsgruppe“ dient und welcher während der Katalyse am Metall koordiniert bleibt, wurden Experimente mit Pyridin durchgeführt. Das Pyridin sollte dabei einen der beiden NHC-Liganden verdrängen und, wenn wie vermutet, der Nitro-substituierte-NHC-Ligand als Abgangsgruppe fungiert, den bekannten Pyridin Komplex **81** bilden. Die Reaktion sollte sich dabei aufgrund der Farbänderung von hellbraun zu grün mit UV-VIS-Spektroskopie beobachten lassen.

Eine möglichst schnelle Reaktion ließ sich durch Arbeiten in reinem Pyridin erreichen. Komplex **82** wurde in wenig Toluol (100  $\mu$ L) gelöst und in eine Küvette mit Pyridin (3 mL) gegeben. Der Reaktionsverlauf wurde per UV-VIS-Spektroskopie verfolgt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.9 gezeigt. Bereits nach wenigen Minuten war im Spektrum eine Änderung zu erkennen. Komplex **82** zeigte, in Pyridin gelöst, im UV-VIS Spektrum ein ausgeprägtes Maximum bei ca. 336 nm (rote Kurve). Diese verschob sich innerhalb von 3 Stunden bei Raumtemperatur langsam auf ein Maximum bei ca. 365 nm (blaue



**Abbildung 4.9:** UV-VIS-Spektren des Komplexes **82** vor und nach Reaktion mit Pyridin im Vergleich zum Spektrum des Pyridin-Komplexes **81**. Messung bei Raumtemperatur in reinem Pyridin.

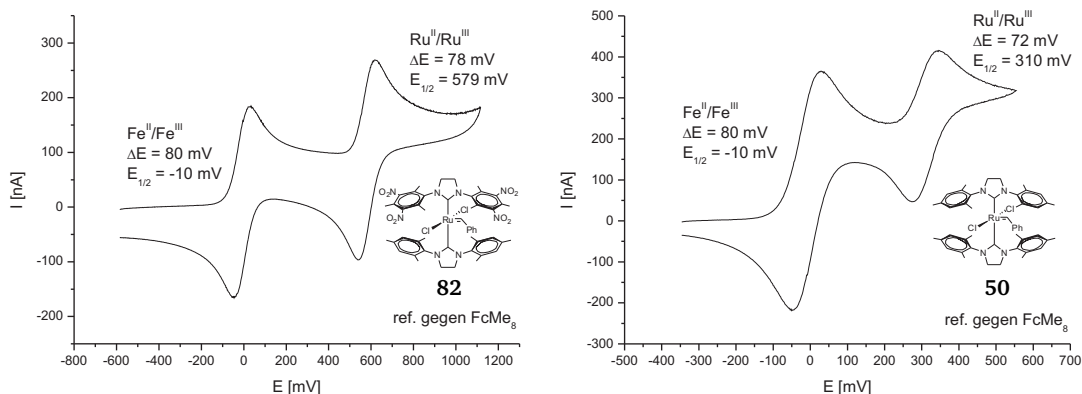
Kurve). Der isolierte Pyridin-Komplex **81** besitzt im Vergleich ein Maximum bei 368 nm (schwarze Kurve).

Aus diesen spektroskopischen Ergebnissen lässt sich schließen, dass Pyridin den Nitro-NHC verdrängt und der bekannte Pyridin-Komplex **81** gebildet wird. Dies unterstützt die Vermutung, dass der Nitro-NHC-Ligand als „Abgangsgruppe“ fungiert und damit eine freie Koordinationstelle für das Substrat schafft.

Weitere Hinweise ließen sich bei der elektrochemischen Untersuchung per Cyclovoltammetrie finden. Sowohl vom symmetrischen Komplex **50** als auch vom neuen Komplex **82** wurde das Redoxpotential des Rutheniums (Ru(II)/Ru(III)) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Die Einführung eines Nitro-NHC-Liganden in den Komplex erhöht das Redoxpotential am Ruthenium um 269 mV und macht das Ruthenium deutlich elektronenärmer und damit vermutlich auch eine der beiden Ruthenium-NHC-Bindungen schwächer.

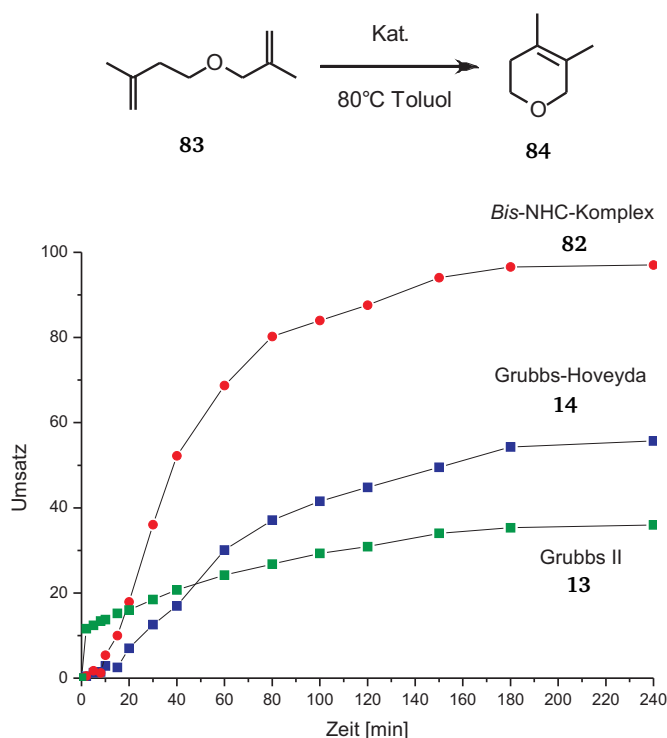
Auf diese Weise konnte geklärt werden, dass der Nitro-NHC-Ligand einen starken Einfluss auf das Ruthenium hat. Auch schien die Frage geklärt, ob der Nitro-NHC die Abgangsgruppe darstellt.

Ob dies aber rein auf elektronische Gründe zurückzuführen ist, bleibt zweifelhaft. Vermutlich begünstigt auch die größere Raumausfüllung des neuartigen NHC-Liganden dessen Dissoziation. Die aromatischen Systeme sind mit je 3 Methyl- und 2 Nitro-Gruppen sterisch so belastet, dass die Nitro-Gruppe vermutlich aus der Ebene des aromatischen Rings herausgedreht ist. Dies sorgt nochmals für eine höhere Raumausfüllung in dem bereits schon sehr sterisch belasteten *Bis*-NHC-System und könnte dafür sorgen, dass die Abspaltung eines NHC-Liganden begünstigt sein könnte.



**Abbildung 4.10:** Vergleich der Redoxpotentiale des Rutheniums in Komplex **82** und **50**.

Eine Röntgenstrukturanalyse dieses Komplexes sollte klären, wie sterisch belastet der Komplex in der Tat ist. Allerdings ließen sich in mehreren Versuchen keine geeigneten Kristalle darstellen.



**Abbildung 4.11:** Umsatz-Zeit-Kurven für die RCM von **83** mit 0,5 mol% Katalysatorbeladung bei  $80^\circ\text{C}$  in Toluol.

Die herausragende Reaktivität des neuartigen Komplexes **82** ist vermutlich vor allem in seiner Langlebigkeit bei  $80^\circ\text{C}$  begründet. In Abbildung 4.11 sind die Umsatz-Zeit-Verläufe für die RCM des Ethers **83** zum Produkt **84** (Tabelle 4.3 Eintrag 7) mit den

---

Katalysator-Komplexen Grubbs II (**13**), Grubbs-Hoveyda (**14**) und *Bis*-NHC **82** dargestellt. Während gerade der Grubbs II-Komplex und der Grubbs-Hoveyda-Komplex bei 80 °C in Toluol sehr schnell an Aktivität einbüßen, kann mit Komplex **82** über die gesamte Zeit von 4 Stunden bei 80 °C in Toluol eine gleichbleibende Aktivität beobachtet werden. Komplex **82** scheint gerade bei hoher Temperatur sehr stabil zu sein und kann damit die Metathese über längere Zeiträume effektiver katalysieren, was gerade bei der Umsetzung von sterisch anspruchsvollen Substraten, die höhere Temperaturen benötigen, zum Erfolg führt.

---

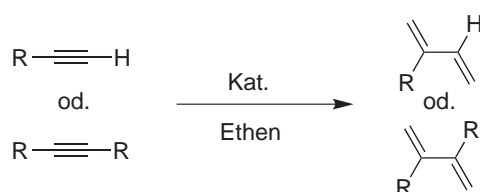
## 4.2.2 Enin-Metathese

---

### 4.2.2.1 Kreuz-Enin-Metathese

---

Auf der Suche nach einer weiteren Anwendung der *Bis*-NHC-Komplexe schien die Kreuz-Enin-Metathese von Alkinen mit Ethen zum 1,3 Dien eine interessante Herausforderung zu sein (siehe Schema 4.8). Die Synthese von 1,3 Dienen ist vor allem so interessant, weil sie als Substrate für die Diels-Alder-Reaktionen dienen, um neue aromatische Systeme aufzubauen.

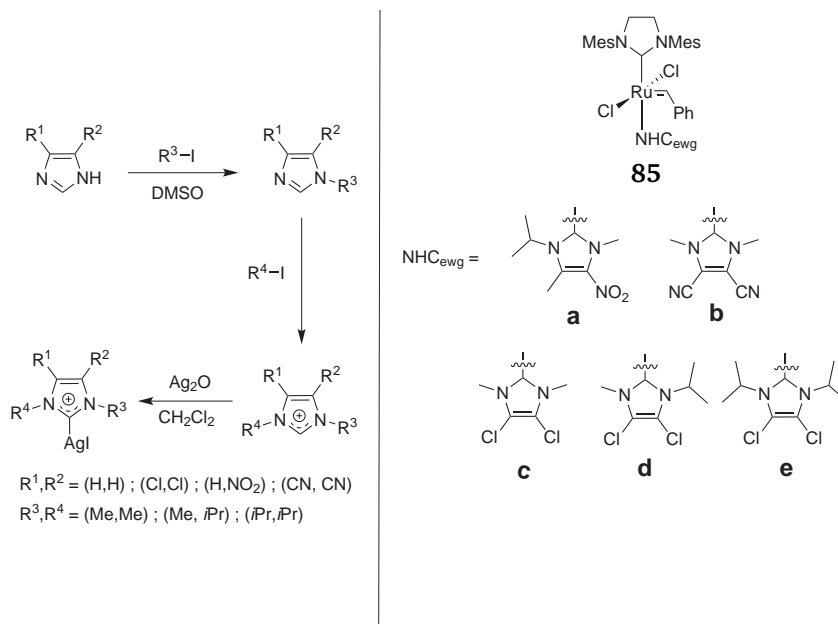


**Schema 4.8:** Kreuz-Enin-Metathese von Alkinen mit Ethen zum 1,3 Dien.

Mit bisher bekannten Systemen war es schwierig, in dieser Reaktion hohe Ausbeuten bei niedrigen Katalysatorbeladungen zu erreichen (ein Vergleich der Ergebnisse mit bisherigen Arbeiten erfolgt im Folgenden). Auch in der Kreuz-Enin Metathese sind hohe Katalysatorbeladungen nötig, die auf eine Kurzlebigkeit des Katalysators hindeuten könnten. Daher sollte auch hier das *Bis*-NHC-System von Vorteil sein, da es sehr temperaturstabil und langlebiger erscheint.

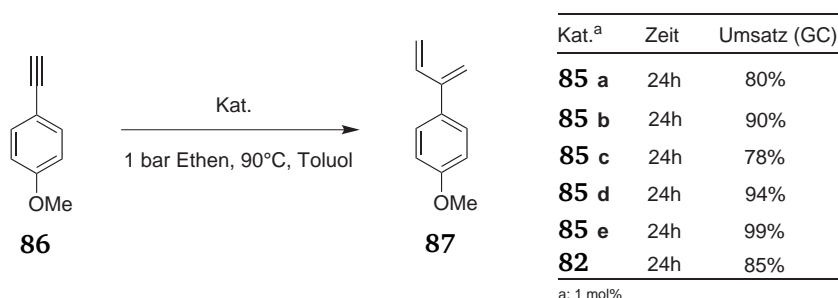
Die Vielfalt an *Bis*-NHC-Komplexen war mittlerweile seit der Entwicklung von Komplex **82** enorm gewachsen. In unserer Arbeitsgruppe wurden weitere elektronenarme NHC-Liganden dargestellt. Als Grundkörper diente dabei das Imidazol. Dieses ist mit verschiedener Substitution an der Doppelbindung kommerziell erhältlich und lässt sich, wie in Schema 4.9 gezeigt, relativ einfach doppelt alkylieren. Auf diese Weise stellten *Volodymr Sashuk* und *Lars Peeck* aus der Arbeitsgruppe Plenio einige verschiedene neue Imidazoliumsalze dar, die anschließend über einen Silber-NHC-Komplex in den Pyridin-Komplex eingeführt werden konnten. Der Vorteil der neuen NHC-Liganden war, dass die Synthese der *Bis*-NHC-Komplexe deutlich einfacher wurde und mit hohen Ausbeuten von 85-95% durchgeführt werden konnte. Weiterhin ist die strukturelle Variation aufgrund des über die Alkylierung recht simpel zu modifizierenden Imidazol wesentlich einfacher.

Auf diese Weise wurden inzwischen über 10 *Bis*-NHC-Komplexe mit verschiedenen elektronischen Eigenschaften und verschieden hoher sterischer Belastung im  $\text{NHC}_{\text{ewg}}$  dargestellt. Alle Komplexe sind metatheseaktiv und die RCM sterisch anspruchsvoller



**Schema 4.9:** Darstellung der Imidazoliums Salze aus Imidazol und eine Auswahl der zugänglichen *Bis*-NHC-Komplexe.

Substrate lässt sich mit ihnen sogar teilweise effektiver katalysieren als mit Komplex **82** (für eine kleine Auswahl dieser Komplexe siehe Schema 4.9).<sup>80</sup> Zur Ermittlung des aktivsten Katalysators wurde die Kreuz-Enin-Metathese von 4-Methoxy-phenylacetylen (**86**) durchgeführt. Unter Ethenatmosphäre (1 bar) mit einer Katalysatorbeladung von 1 mol% und 90 °C in Toluol lässt sich so das 1,3 Dien **87** herstellen. Als Katalysatoren wurden die verschiedenen weiterentwickelten *Bis*-NHC-Komplexe aus Schema 4.9 und der bereits in dieser Arbeit beschriebene Komplex **82** eingesetzt.



**Abbildung 4.12:** Kreuz-Enin-Metathese mit 4-Methoxy-phenylacetylen (**86**) zum 1,3 Dien **87**.

Die Ergebnisse aus Abbildung 4.12 zeigen, dass Komplex **85e** mit 99% Umsatz zum Produkt das beste Ergebnis erzielte. Dies war zunächst erstaunlich, da dieser Komplex in einer Arbeit von Volodymyr Sashuk<sup>80</sup> die im Vergleich schwächste Aktivität in der RCM zeigt. Nichtsdestotrotz konnte das Ergebnis bei Wiederholung bestätigt werden und Komplex **85e** wurde ausgewählt, um weitere Substrate umzusetzen.

**Tabelle 4.4:** Ergebnisse der Kreuz-Enin-Metathese verschiedener Alkine mit Ethen.

$$R^1 \equiv R^2 \xrightarrow[90^\circ\text{C, Toluol, 1 bar Ethen, 24h}]{2 \text{ mol\% } \mathbf{85 e}} R^1 \text{---} R^2$$

$R^1 = \text{H od. Alkyl / Aryl}$   
 $R^2 = \text{Aryl od. Alkyl}$

| Eintrag | Alkin | 1,3 Dien | Umsatz <sup>a</sup> | Eintrag | Alkin | 1,3 Dien | Umsatz <sup>a</sup> |
|---------|-------|----------|---------------------|---------|-------|----------|---------------------|
| 1       |       |          | 99%                 | 7       |       |          | 99% (95%)           |
| 2       |       |          | 99% (95%)           | 8       |       |          | 99%                 |
| 3       |       |          | 99% (94%)           | 9       |       |          | 99% (94%)           |
| 4       |       |          | 99% (90%)           | 10      |       |          | 99%                 |
| 5       |       |          | 99%                 | 11      |       |          | 99%                 |
| 6       |       |          | 99%                 | 12      |       |          | k.R.                |
|         |       |          |                     | 13      |       |          | k.R.                |

a: Umsatz per GC bestimmt, in Klammern isolierte Ausbeute  
k.R.: keine Reaktion

Die meisten Substrate lagen bereits aus Arbeiten zur Sonogashira-Reaktion in unserer Arbeitsgruppe vor. Nicht vorhandene Acetylene wurden kommerziell erworben. In Abbildung 4.4 sind die Ergebnisse aus der Katalyse mit Komplex **85e** bei 90 °C in Toluol unter Ethenatmosphäre (1 bar, Gummiballon) dargestellt. Die Reaktionsführung ist dabei sehr einfach. Das Substrat und der Katalysator wurden in Toluol vorgelegt und auf 90°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde zunächst über das Anlegen von Vakuum von Argon befreit und anschließend über das Anlegen einer Ethenatmosphäre (1 bar, Gummiballon) gestartet. Nach beendeter Katalyse wurde per Gaschromatographie der Umsatz bestimmt. Aufgrund der teils hohen Flüchtigkeit des Produkts gelang die Isolierung in einigen Fällen nicht.

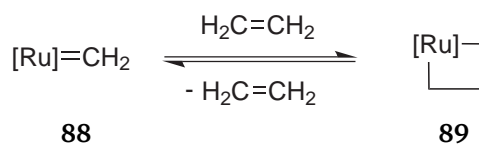
Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden bei einer Katalysatorbeladung von 2 mol% wurde in vielen Fällen vollständiger Umsatz beobachtet. Lediglich die Umsetzung von internen Dreifachbindungen zwischen aromatischen Systemen (Eintrag 12) oder die von sterisch stark belasteter Substrate (Eintrag 13) gelang mit diesem System nicht.



In der Literatur gibt es relativ wenige Beispiele für die Kreuz-Enin-Reaktion terminaler Alkine mit Ethen. Die Arbeitsgruppe um Mori<sup>81</sup> setzte beispielsweise die Substrate aus Eintrag 3 und 10 Tabelle 4.4 unter Verwendung des Standard-Grubbs II-Komplexes **13** zum 1,3 Dien um. Die Reaktion wurde dabei mit 5 mol% bei 80°C in Toluol unter 1 bar Ethendruck durchgeführt. Es konnten dabei Umsätze von 88% (Eintrag 3) und 80% (Eintrag 10) erreicht werden.

Einen großen Fortschritt in der Darstellung von 1,3 Dienen aus terminalen Alkinen brachte die Verwendung von Grubbs II-Komplexen. Unter Grubbs I-Katalyse konnten nur Dreifachbindungen mit benachbarten Heteroatomen wie Sauerstoff und Stickstoff umgesetzt werden, weil diese eine Koordination zum Ruthenium ermöglichen und damit die Dreifachbindung bereits in die Nähe des Rutheniums bringen. Nach der Einführung des Grubbs II-Komplexes war man erstmals in der Lage, auch unfunktionalisierte Alkine wie das interne Alkin (Eintrag 10, Tabelle 4.4) mit moderaten Ausbeuten umzusetzen.

Die Arbeitsgruppe um Diver<sup>82,83</sup> beschäftigte sich ebenfalls mit der Umsetzung terminaler Alkine mit Ethen zu 1,3 Dienen. Als Katalysator wurde der Grubbs II-Komplex **13** verwendet. Für das Acetat (Eintrag 9, Tabelle 4.4) wird mit 5 mol% Katalysator bei ca. 4 bar Ethendruck ein Umsatz von 69% nach 4 Stunden Reaktionszeit beobachtet. Die Durchführung bei 1 bar Ethendruck führt aber zu drastisch geringeren Umsätzen. Noch höhere Ethendrucke führen aber nicht wie erwartet zu höheren Umsätzen. Diver vermutet, dass sich bei hohen Ethendrucke ein unproduktives Gleichgewicht zwischen der, im Katalysezyklus gebildeten, Methylen-Spezies **88** und dem entsprechenden Metallacyclobutan **89** nach der [2+2] Cycloaddition mit Ethen ausbildet und damit die Reaktivität des Katalysators vermindert wird.



**Abbildung 4.13:** Unproduktives Gleichgewicht bei zu hohen Ethendrucke, welches zu verminderter Aktivität in der Metathese führt.

In der Literatur zur Kreuz-Enin-Metathese von terminalen Alkinen mit Ethen wurde bei hoher Katalysatorbeladung und 1-4 bar Ethendruck gearbeitet. Selbst unter diesen Bedingungen konnten die Substrate oft nicht quantitativ umgesetzt werden.

Mit dem hier vorgestellten Bis-NHC-Komplex ist die Reaktion deutlich effektiver und führt mit den Substraten aus Eintrag 3 und 10 (Tabelle 4.4) bei 2 mol% Katalysatorbeladung zu quantitativen Umsätzen. Der Vorteil bei Verwendung des Bis-NHC-Komplexes **85** besteht im niedrigen Ethendruck von 1 bar. Auf die Verwendung von Druckappara-

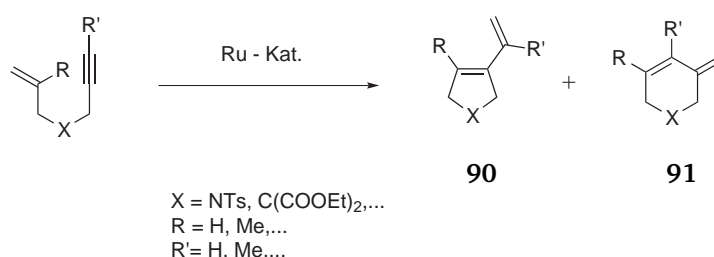
---

turen kann folglich verzichtet werden. Die Umsetzung verschiedener elektronenarmer und -reicher terminaler Alkine zum 1,3 Dien (Tabelle 4.4) erfolgt quantitativ. Lediglich bei sterisch stark belasteten Substraten kann kein Umsatz erzielt werden. Die Verringerung der Katalysatorbeladung von 5 auf 2 mol% stellt eine weitere Verbesserung dar, allerdings sind selbst 2 mol% Katalysatorbeladung als relativ hoch anzusehen. Als Nachteil der vorgestellten Methode mag die Erhöhung der Temperatur auf 90°C gelten, weil thermisch empfindliche Substrate nicht umgesetzt werden können. Dennoch stellt das *Bis*-NHC-System eine deutliche Verbesserung zu den in der Literatur vorgestellten Systemen für diese Reaktion dar.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass *Bis*-NHC-Komplexe wie **82** oder **85a-e** auch in anderen Metathesereaktionen einsetzbar sind und dort zu sehr guten Ergebnissen führen.

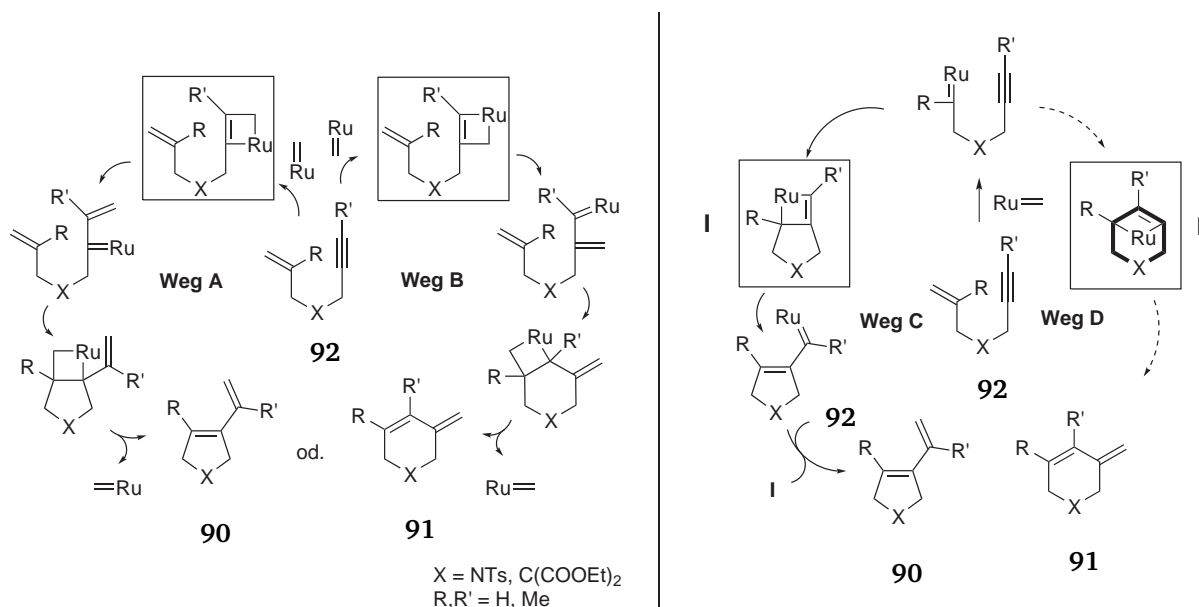
#### 4.2.2.2 Intramolekulare Enin-Metathese

In der intramolekularen Enin-Metathese werden ein terminales Alken und ein internes oder terminales Alkin zum Ring geschlossen. Die Reaktion ist der RCM sehr ähnlich, jedoch erhält man im Gegensatz zur RCM-Reaktion nicht selektiv ein Produkt sondern eine Mischung aus zwei Hauptprodukten (Schema 4.10), dem Fünfring **90** und dem Sechsring **91** mit einer Exo-Doppelbindung.



**Schema 4.10:** Schematische Darstellung einer intramolekularen Enin-Metathese mit ihren zwei Hauptprodukten.

Der Grund für die Bildung zweier Produkte wird im Mechanismus der Reaktion ersichtlich. Die Katalyse kann entweder über die Reaktion des Ruthenium-Katalysators mit dem Alkin (Schema 4.11 links) oder über das Alken (Schema 4.11 rechts) starten.



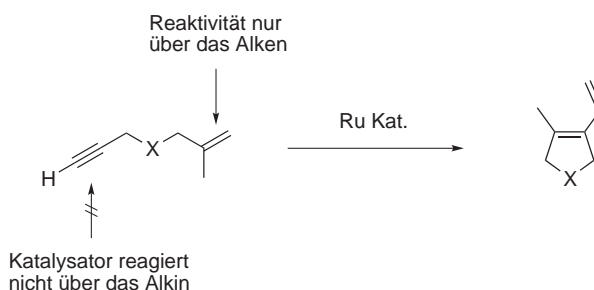
**Schema 4.11:** Mechanismus der Enin-Metathese. Auftaktschritt am Alkin (links), am Alken (rechts).

Der Auftaktschritt mit dem Alken führt zu zwei verschiedenen Ruthenacyclen **I** und **II** (Schema 4.11 rechts). Das überbrückte System **II** wird als energetisch sehr ungünstig

angesehen und die Bildung des Sechsrings **91** wird nicht beobachtet (Weg D). Der Weg über das Ruthenacyclobutan **I** führt hingegen zum Fünfring **90** als Produkt (Weg C).<sup>84</sup> Im Auftaktschritt mit dem Alkin gibt es auch zwei mögliche Reaktionswege, je nachdem, ob der Ruthenium-Katalysator mit der Innen- oder Aussenseite des Alkins reagiert (Schema 4.11 links). Beide Reaktionspfade durchlaufen eine Cyclobutan-Zwischenstufe, führen aber zu unterschiedlichen Produkten. Durch Reaktion des Ruthenium-Katalysators mit der Innenseite des Alkins (Weg A) wird der Fünfring **90** gebildet. Reagiert die Aussenseite des Alkins mit dem Ruthenium-Katalysator (Weg B), entsteht der Sechsring **91**.

Damit führen zwei Reaktionswege zum Fünfring **90**, aber nur einer zum Sechsring **91**. Man beobachtet deshalb so gut wie immer einen Überschuss an **90** in der Produktmischung. Die rein statistische Verteilung von ca. 33:66 wird nur in Einzelfällen beobachtet.

In Beispielen für die intramolekulare Enin-Metathese mittels Rutheniumkatalyse aus der Literatur<sup>84–88</sup> wurden meist Substrate eingesetzt, in denen R' eine Methylgruppe ist. Beobachtet wird dann eine Mischung der beiden oben erwähnten Produkte **90** und **91**. In relativ wenigen Beispielen<sup>84,89</sup> wurden auch terminale Alkine als Substrat verwendet. Allerdings wurden fast ausschließlich Substrate ohne eine Methylgruppe am Alken (R=H) eingesetzt. Die Ausbeute zum Produkt war unter Argonatmosphäre zwar schlecht, allerdings wurde als Produkt nur der Fünfring **90** isoliert. Eine Verbesserung der Ausbeute ließ sich durch Arbeiten unter Ethen-Atmosphäre erreichen. So konnte Mori<sup>89</sup> den Umsatz für einige Substrate von 5-22% unter Argon-Atmosphäre auf 92-99% unter Ethen-Atmosphäre steigern. Daraus lässt sich folgern, dass bei terminalen Alkinen die Katalyse scheinbar nur über das Alken gestartet wird. Der Reaktionsstart über das Alkin, wie er in internen Alkinen stattfindet, bleibt aus oder führt nicht zum Produkt und somit wird die Bildung des Sechsrings **91** in der Katalyse nicht beobachtet.



**Schema 4.12:** Schematische Darstellung der Enin-Metathese von Substraten mit terminalem Alkin.

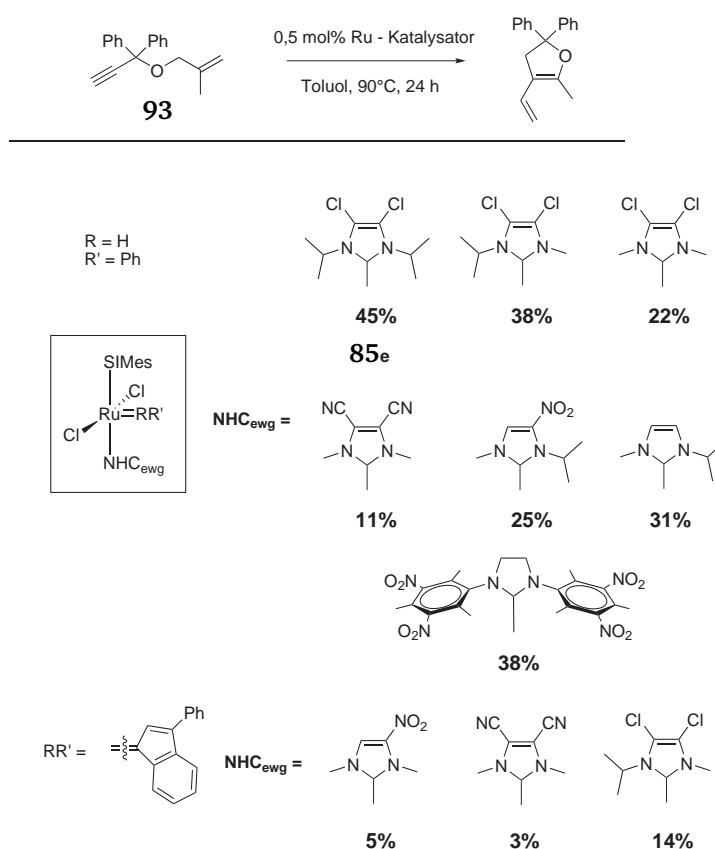
Es lässt sich vermuten, dass die Dreifachbindung durch die Abwesenheit der Methylgruppe elektronisch oder sterisch so verändert wird, dass eine Reaktion mit dem

Ruthenium-Katalysator ausbleibt. Eine andere Möglichkeit wäre, dass die Reaktion mit dem Alkin zu einem blockierten Katalysator führt, sodass nur die Reaktion mit dem Alken zur Produktbildung führt.

So ließe sich zumindest die erstaunliche Selektivität in der Katalyse mit terminalen Alkinen erklären. Genau geklärt ist der Sachverhalt aber auch in der Literatur nicht.<sup>89</sup>

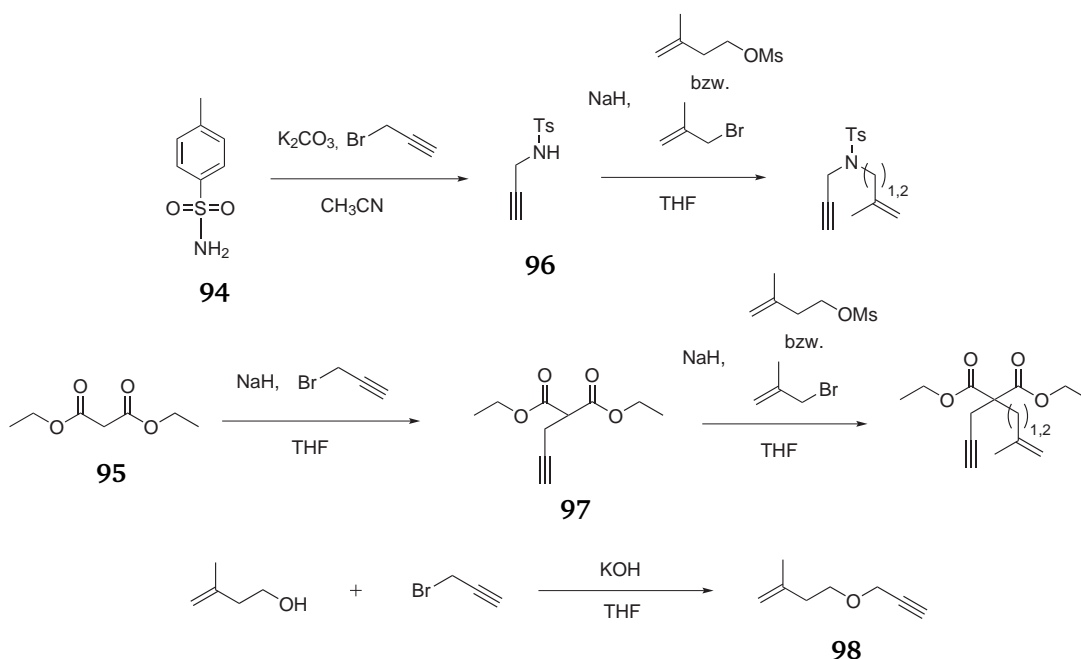
Auf Grundlage dieser Überlegung sollte die Enin-Reaktion mit Substraten durchgeführt werden, die ein terminales Alkin besitzen und zugleich über eine Methylgruppe in Nachbarschaft zum Alken sterisch stärker belastet sind (Schema 4.12).

Es war bekannt, dass solche Substrate nur mit relativ geringen Ausbeuten von Ruthenium-Katalysatoren umgesetzt werden konnten und dabei hohe Temperaturen und eine hohe Katalysatorbeladung nötig war. Vorteil ist allerdings, dass nur ein Produkt erhalten wurde, weil die Reaktion über das Alkin ausbleibt.<sup>84,88</sup> Folglich sollte die Verwendung der neuartigen *Bis*-NHC-Komplexe von Vorteil sein. Evtl. ließe sich mit den neuen Komplexen die Katalysatorbeladung verringern, da sie thermisch deutlich stabiler als Standard-Grubbs-Komplexe sind und auch schon in der RCM sterisch belasteter Substrate sehr gute Ergebnisse zeigten.



**Schema 4.13:** Enin-Metathese von Ether **93** mit verschiedenen *Bis*-NHC-Komplexen mit den erzielten Umsätzen.

Zunächst sollte die Reaktion an einem Modellsubstrat getestet werden. Dazu wurde die bereits literaturbekannte Enin-Verbindung **93** hergestellt und in der Katalyse mit verschiedenen *Bis*-NHC-Komplexen aus Arbeiten von *Volodymyr Sashuk* und *Lars Peeck* und dem in dieser Arbeit vorgestellten Komplex **82** getestet (Schema 4.13). Die drei verwendeten Indenylidenkomplexe erwiesen sich mit 3-14% Umsatz im Vergleich zu den Benzyliden-Komplexen als deutlich schlechter geeignet. Als bester Katalysator für die Reaktion wurde jedoch erneut Komplex **85e** ermittelt. Dieser war bereits in der Kreuz-Enin-Metathese der aktivste Komplex gewesen (siehe Kapitel 4.2.2.1). Mit diesem Komplex wurden nun die besten Katalysebedingungen ermittelt. Es stellte sich heraus, dass eine Temperatur von 90°C bei 2 mol% Katalysator ausreichte, um Substrat **93** quantitativ umzusetzen. Die Umsetzung dieses Substrats mit einem Grubbs II-Komplex von der Gruppe um *Fürstner*<sup>87</sup> führte bei 5 mol% Beladung zu maximal 74% Umsatz. Aufgrund dieser vielversprechenden Ergebnisse mit Substrat **93** sollten nun weitere Substrate hergestellt und in der Enin-Metathese getestet werden. Dazu wurden verschiedene Diethylmalonate und Tosylate hergestellt. Die Synthese gelang ausgehend von Diethylmalonat **95** und Tosylamid **94** über die schrittweise Alkylierung mit entsprechenden Alken- bzw. Alkin-Verbindungen (Abbildung 4.14). Der Ether **98** ließ sich über eine Williamsonsche-Ether-Synthese darstellen.



**Schema 4.14:** Darstellung der verschiedenen Substrate ausgehend von Diethylmalonat **95** und Tosylamid **94**.

Auf diese Weise ließen sich die in Tabelle 4.5 gezeigten Substrate darstellen und in der Metathese mit Komplex **85e** testen. In einem ersten Screening bei 90°C in Toluol unter

Argon-Schutzgas konnte für die meisten Substrate keine Produktbildung nachgewiesen werden.

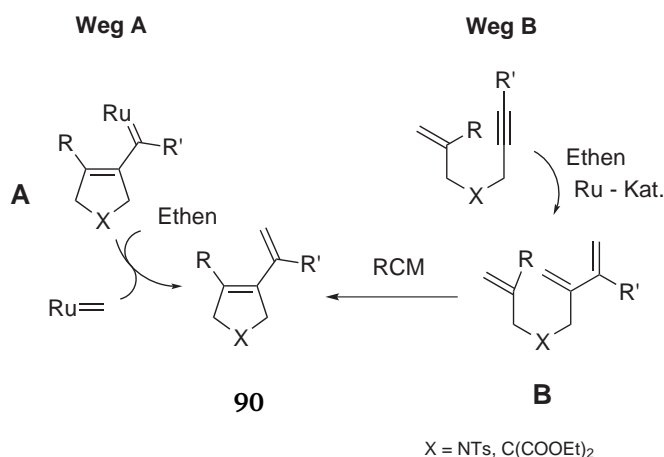
**Tabelle 4.5:** Enin-Metathese verschiedener Substrate mit Komplex **85e** unter Argon-Atmosphäre und Ethen-Atmosphäre.

| Eintrag | Metathese Reaktion | Kat.<br>Beladung             | Umsatz                  |                  |
|---------|--------------------|------------------------------|-------------------------|------------------|
|         |                    |                              | Ar-Atmosphäre           | Ethen-Atmosphäre |
| 1       |                    | 0,5 mol%<br>1 mol%<br>2 mol% | 45%<br>94%<br>99% (95%) | -                |
| 2       |                    | 2 mol%<br>5 mol%             | k.R.                    | 50%<br>99%       |
| 3       |                    | 2 mol%                       | k.R.                    | 99%              |
| 4       |                    | 2 mol%                       | k.R.                    | k.R.             |
| 5       |                    | 2 mol%                       | k.R.                    | 99% (92%)        |
| 6       |                    | 2 mol%<br>5 mol%             | k.R.                    | 47%<br>94%       |

Umsätze wurden per GC bestimmt  
isolierte Ausbeuten in Klammern  
k.R. = keine Reaktion  
E = COOEt

Obwohl mit Substrat **93** (Eintrag 1 Tabelle 4.5) unter diesen Bedingungen mit 2 mol% Katalysator vollständiger Umsatz erreicht werden konnte, zeigen die anderen Substrate keine Reaktion. In einer Zwischenstufen bei Reaktion des Alkens mit dem Ruthenium-Katalysator fällt auf, dass kurz vor der Produktbildung ein Carbenaustausch mit Substrat stattfinden muss, um das Produkt vom Katalysator abzuspalten. Im Fall eines zu stabilen Carben-Komplexes **A** könnte eine Abspaltung des Produktes behindert sein und der Katalysator damit blockiert werden (Abbildung 4.15 Komplex **A**).

Die Lösung des Problems könnte evtl. im Arbeiten unter Ethen-Atmosphäre liegen. Das Ethen reagiert entweder mit dem Carbenkomplex **A** zum Produkt und aktivem Rutheniummethylen (Weg A, Schema 4.15) oder aber es reagiert bereits am Anfang der Reaktion mit dem Alkin in einer Kreuz-Enin-Metathese zum 1,3 Dien **B**, welches anschließend über RCM zum Produkt reagiert (Weg B).



**Schema 4.15:** Möglicher Mechanismus bei der Enin-Metathese unter Ethen-Atmosphäre.

Die Metathese der oben dargestellten Substrate wurde nun unter Ethen-Atmosphäre (1 bar Ballondruck) wiederholt (Tabelle 4.5 Spalte Ethen-Atmosphäre). Es zeigte sich in allen Fällen eine Umsetzung der Substrate. Allerdings ergab die gaschromatographische Analyse der Reaktionen, dass in fast allen Fällen eine Produktmischung von mindestens drei oder teilweise mehr Produkten entstanden war. Möglicherweise wurde durch die Verwendung von Ethen auch der Reaktionsweg über das Alkin über die Bildung von 1,3 Dienen mittels einer Kreuz-Enin-Metathese ermöglicht. Damit wäre als denkbare Produkt sowohl das 1,3 Dien, als auch der Fünfring **90** oder möglicherweise sogar der Sechsring **91** vorstellbar. Es könnten also drei Produkte entstehen. In einigen Fällen waren im Chromatogramm allerdings 4-5 verschiedene Verbindungen zu erkennen. Lediglich für den Ether (Eintrag 1 Tabelle 4.5) und das Tosylat (Eintrag 5 Tabelle 4.5) konnte die Bildung von Produkt beobachtet und dieses isoliert und charakterisiert werden. Weshalb es unter Verwendung von Ethen-Atmosphäre zur Bildung einer Vielzahl an Produkten kam, blieb ungeklärt. Obwohl die Ergebnisse mit Substrat **93** unter Verwendung von *Bis*-NHC-Komplexen als Katalysator so vielversprechend waren und diese eine Verbesserung zu bisher verwendeten Systemen darstellten, konnte nur mit zwei Substraten eine Umsetzung zum Produkt erreicht werden. Wahrscheinlich ist die Umsetzung dieser Art von Substraten so problematisch, weil sie nur über das Alken reagieren und in einer Zwischenstufe der Katalyse ein zu stabiles Rutheniumcarben entsteht, welches die Katalyse blockiert. Das Arbeiten unter Ethen-Atmosphäre löst zwar Teile des Problems, führt aber nicht mehr selektiv zu einem Produkt.



---

## 5 Untersuchungen zum Mechanismus der RCM mit Grubbs-Hoveyda-Katalysatoren mittels UV-VIS- bzw. Fluoreszenz-Spektroskopie

---

Obwohl die Olefinmetathese zu einer so erfolgreichen und weit verbreiteten Methode zur Knüpfung neuer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen geworden ist, weiß man über den Mechanismus (gerade mit Grubbs-Hoveyda-Komplexen) noch relativ wenig. Seit *Chauvin* einen Mechanismus formuliert hat, bemüht sich die Forschung um Beweise für diesen Mechanismus. So konnten im Laufe der Jahre einige Zwischenstufen nachgewiesen und isoliert werden. Der Mechanismus unter Verwendung des Grubbs II-Komplexes scheint inzwischen weitgehend geklärt<sup>63</sup> (siehe auch Kapitel 2.5).

Untersuchungen des Mechanismus der RCM mit Grubbs-Hoveyda-Komplex sind aber immer noch rar. So beschränken sich die Untersuchungen meist auf den „Release/Return“-Mechanismus, bei dem angenommen wird, dass der Isopropoxy-Benzyliden-Ligand nach beendeter Katalyse den Präkatalysator regeneriert.<sup>64,66</sup>

Weiterhin gibt es einige theoretische Arbeiten, die sich mit der Stabilität der verschiedenen Übergangszustände und Zwischenstufen beschäftigen.<sup>90,91</sup>

Eine detaillierte Studie des Mechanismus ist jedoch schwierig und blieb vermutlich daher bis jetzt aus.

In dieser Arbeit wurde deshalb angestrebt, mittels *in situ* Fluoreszenz- und UV-VIS-Spektroskopie während der Katalyse mit dem Grubbs-Hoveyda-System etwas über den Mechanismus der Katalyse und deren Zwischenstufen zu lernen. Der Vorteil dieses Ansatzes sollte vor allem in der Nähe zum tatsächlichen Katalysesystem bestehen. Während meist unter speziellen Bedingungen (hohe Katalysatorbeladung, niedrige Temperatur, etc.) gearbeitet wird, um bestimmte Zwischenstufen zu isolieren, kann mittels Spektroskopie bei nahezu „echten“ Katalysebedingungen gearbeitet werden. So sollte es möglich sein, mehr über die Katalyse unter realen Bedingungen zu lernen, um damit den Weg für mögliche neue und bessere Katalysatoren zu ebnen.

Zunächst sollen einige Grundlagen der Fluoreszenzspektroskopie erläutert werden, bevor mit der Diskussion der Ergebnisse begonnen wird.

---

## 5.1 Untersuchungen mittels Fluoreszenz-Spektroskopie

---

### 5.1.1 Grundlagen der Fluoreszenz

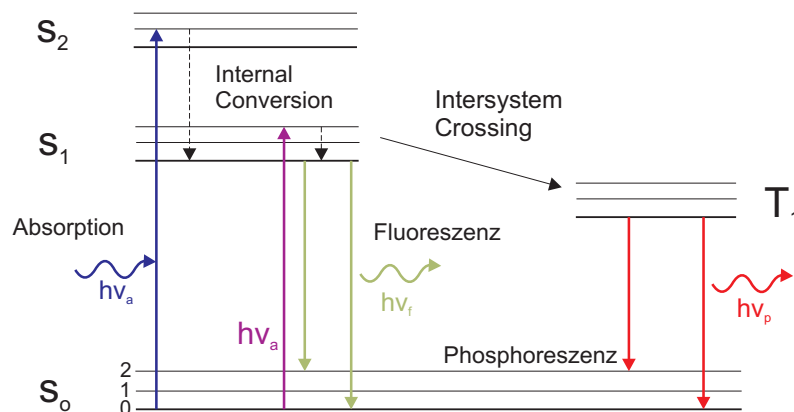
---

Unter Lumineszenz versteht man die Emission von Licht einer Substanz, ausgehend von einem angeregten Zustand. Man unterscheidet dabei zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz.

Man spricht von Fluoreszenz, wenn der angeregte Zustand ein Singulett Zustand ist, das Elektron also gepaart mit dem Elektron im Grundzustand vorliegt (gegensätzlicher Spin). Damit ist die Rückkehr in den Grundzustand erlaubt und läuft unter Emission eines Photons sehr schnell ab. Die Lebensdauer des angeregten Zustandes ist dadurch bei der Fluoreszenz sehr kurz.

Im Gegensatz dazu entsteht bei der Phosphoreszenz ein angeregter Triplett-Zustand. Die Relaxation in den Grundzustand ist verboten und die Lebensdauer ist wesentlich länger (typischerweise Millisekunden bis Sekunden). Die Phosphoreszenz eignet sich also, um ein länger anhaltendes Leuchten zu erzeugen und findet beispielsweise bei Spielzeug Anwendung.

In Abbildung 5.1 ist das sogenannte „Jablonski“-Diagramm dargestellt. Es zeigt schematisch die Energieniveaus in einem Fluorophor und die entsprechenden Übergänge, die zur Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz führen. Der Grundzustand ist mit  $S_0$  bezeichnet. Die angeregten Zustände sind mit Singulett  $S_1$  und  $S_2$ , sowie dem Triplett  $T_1$  gekennzeichnet. Bei jedem gezeigten elektronischen Energiezustand kann das Fluorophor in verschiedenen Schwingungsenergiezuständen existieren, was hier mit den Ziffern 2,1,0 verdeutlicht werden soll.



**Abbildung 5.1:** Eine Form des Jablonski-Diagramms.

Die Übergänge sind mit vertikalen Linien dargestellt. Die Geschwindigkeit der Übergänge ist so schnell, dass Änderungen der Kernpositionen ausgeschlossen werden können

---

(Frank-Condon-Prinzip). Bei Raumtemperatur ist die Energie zur Besetzung der höheren Schwingungsniveaus nicht ausreichend, weshalb Anregungen fast ausschließlich vom Grundzustand  $S_0$  in höhere Schwingungszustände von  $S_1$  oder  $S_2$  erfolgen. Einmal angeregt, relaxieren fast alle Systeme zunächst in den niedrigsten Schwingungsgrundzustand von  $S_1$  oder  $S_2$ . Man bezeichnet diesen Vorgang als „Internal Conversion“. Darauf folgt die Emission in Form von Fluoreszenz zurück zum Grundzustand  $S_0$ .

Diese „Internal Conversion“ hat weiterhin zur Folge, dass Fluoreszenzemissionen immer energieärmer als ihre entsprechenden Anregungswellenlängen sind. Das Emissionsspektrum ist gegenüber dem Absorptionsspektrum zu höheren Wellenlängen verschoben. Man bezeichnete diese Verschiebung nach ihrem Entdecker als „Stokes Shift“.

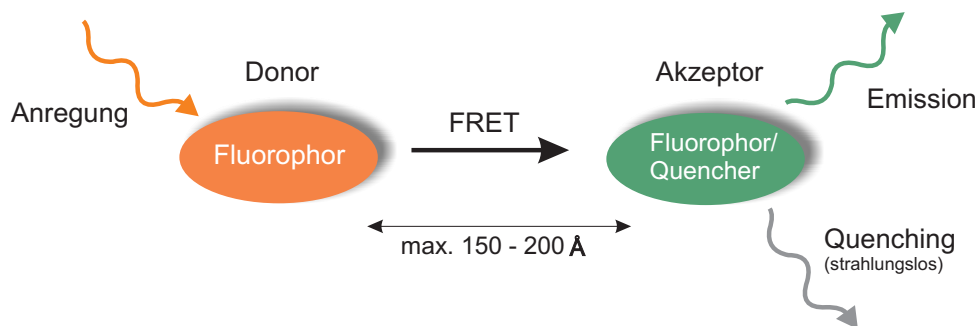
Moleküle im  $S_1$  Zustand können aber auch eine Umwandlung des Spins erfahren, die zum Triplettzustand  $T_1$  führt. Dieser Übergang wird allgemein als „Intersystem Crossing“ bezeichnet. Die Emission die hierauf folgt, ist die Phosphoreszenz, die zu höheren Wellenlängen (niedrigen Energien) verschoben ist. Der Übergang von  $T_1$  zu  $S_0$  ist jedoch Spin verboten, was dazu führt, dass dieser Prozess um Größenordnungen langsamer abläuft.

Meist führt die Anregung eines Systems in den Triplettzustand  $T_1$  zu einer strahlungslosen Relaxation in den Grundzustand, weil die Wahrscheinlichkeit für eine Stoßrelaxation bei der langen Lebensdauer des angeregten Triplettzustands größer wird.

Man spricht dann von einem Quenchen der Fluoreszenz. Quenchen kann in vielen Formen vorkommen und führt immer zu einer Abschwächung oder Auslöschung der Fluoreszenz. Zum einen kann es sich dabei um die eben schon beschriebene Überführung in den Triplettzustand handeln, die, wie man vermutet, beispielsweise durch molekularen Sauerstoff hervorgerufen werden kann. Zum anderen können angeregte Zustände auch thermisch, dass heißt durch Stöße mit Lösungsmittelmolekülen oder anderen Molekülen strahlungslos relaxieren.

Auch der sogenannte „Fluorescence-Resonance-Energy-Transfer“ (kurz FRET) gehört zu den Quenchmechanismen. Hierbei wird die Energie des angeregten Zustandes vom Fluorophor (Donor) strahlungslos auf einen Akzeptor übertragen. Der Akzeptor kann dabei selbst ein Fluorophor sein. In diesem Fall führt der FRET zu einer Emission des Akzeptor-Fluorophors. Ist der Akzeptor aber lediglich ein zufällig passender Energiezustand von beispielsweise einem Schwermetall, das durch seine hohe Spin-Bahn-Kupplung viele verschiedene Energiezustände zugänglich hat, kommt es zu einer thermischen Relaxation des Akzeptors und die Fluoreszenz kann komplett gequencht sein (siehe Abbildung 5.2).

Die Möglichkeit der Energieübertragung hängt dabei lediglich von der räumlichen Nähe zwischen Akzeptor und Donor ab. Der Effekt ist proportional zu  $r^{-6}$  und klingt damit



**Abbildung 5.2:** Schematische Darstellung des Fluoreszenz-Resonance-Energy-Transfers (FRET).

relativ schnell ab. Die Distanz, bei der 50% der Fluoreszenz gequencht sind, bezeichnet man als Förster-Radius. Er liegt üblicherweise in der Größenordnung von 20 - 90 Å.<sup>92</sup> Damit lässt sich über den FRET relativ leicht der Abstand von Donoren und Akzeptoren berechnen. Anwendung findet diese Methode vor allem in der Biochemie zur Bestimmung von Abständen verschiedener Molekülfragmente in Proteinen.

Die wichtigste Eigenschaft der Fluoreszenz für die Analytik ist allerdings ihre extrem hohe Empfindlichkeit. Während mit NMR- und UV-VIS-Spektroskopie noch relativ hohe Konzentrationen der Probe nötig sind, ist die Nachweisgrenze der Fluoreszenzspektroskopie mit einer Konzentration im Bereich von  $1 \cdot 10^{-9}$  mol/L sehr gering. Mit bestimmten Fluoreszenzfarbstoffen lassen sich sogar einzelne Moleküle detektieren. Die Fluoreszenz erlaubt es damit, sehr kleine Mengen einer Substanz zu detektieren und zu beobachten.

---

### 5.1.2 Fluoreszenz und Katalyse

---

Welchen Nutzen könnte die Fluoreszenz für die Katalyse haben?

Bisher beschränkten sich die meisten Anwendungen der Fluoreszenz auf die Biochemie, wo mittels Quenching von Fluoreszenz in der Zelle Abstände von verschiedenen Enzymen oder Proteinen bestimmt werden.<sup>93 94</sup> Erst in den letzten Jahren wird auch in der organischen und anorganischen Chemie mit Fluoreszenzmarkierungen gearbeitet. In den wenigen Fällen wird allerdings mehr die Produktbildung in den Vordergrund gestellt. So kommt es beispielsweise zu einem Quenchen der Fluoreszenz, wenn zwei Moleküle über eine Heck-Kupplung miteinander verknüpft werden (Donor und Akzeptor). Über die Intensität der Fluoreszenz kann so der Umsatz ermittelt werden. Mit dieser Methode war es *Stauffer* und *Hartwig* möglich, mittels Fluoreszenzspektroskopie eine große Anzahl an Katalysatorsystemen auf ihre Aktivität in der Katalyse zu untersuchen.<sup>95</sup>

---

Könnte man eine Fluoreszenzmarkierung auch direkt im Katalysator anbringen und was ließe sich so beobachten?

Das grundsätzliche Problem, welches aufkommt, wenn man den Katalysator während der Katalyse beobachten will, ist der große Überschuss an Substrat, den die Katalyse an sich bedingt. Dadurch liegt der Katalysator nur in vergleichsweise verschwindend geringen Mengen vor und lässt sich (beispielsweise mit NMR-Spektroskopie) nicht analysieren, weil das Spektrum von Signalen des Produktes und der Edukte dominiert wird. Selbstverständlich schafft es Abhilfe, wenn man mit einer höheren Katalysatorbeladung arbeitet. Allerdings arbeitet man, wenn das Verhältnis aus Katalysator und Substrat bei 1:20 oder weniger liegt, bereits unter Bedingungen, die mit denen in der realen Katalyse nur wenig gemein haben.

Der Vorteil der Fluoreszenzmarkierung liegt nun auf der Hand. Fluoreszenz lässt sich in sehr geringen Mengen noch detektieren. So reichen, je nach Fluorophor, bereits  $1 \cdot 10^{-6}$  mol/L aus, um noch ein deutliches Signal zu erhalten. Zusätzlich beobachtet man nur dort, wo auch eine Markierung angebracht ist, und nicht, wie im NMR-Spektrum, die komplette Substanzmischung.

Auf diese Art und Weise wird es möglich, mit sehr kleinen Katalysatorbeladungen von 0,1 oder 0,01 mol% zu arbeiten und selbst dann noch eine ausreichende Intensität im Fluoreszenzspektrometer zu beobachten.

Vorstellbar ist beispielsweise die Einführung eines Fluoreszenzmarkers in einen Liganden des Katalysators. Wenn es sich beim Zentralatom um ein Schwermetall, wie Palladium oder Ruthenium handelt, ist es wahrscheinlich, dass der Komplex keine Fluoreszenz zeigt, weil Quenching auftritt. Ändert sich während der Katalyse die Komplexstruktur in Form des Verlustes des Liganden oder gibt es eine chemische Veränderung am Liganden bzw. Metall, ist es möglich, dass eine Veränderung der Fluoreszenz oder des Quenchverhaltens auftritt. Eine Beobachtung der Fluoreszenz während der Katalyse könnte damit entscheidende Details im Mechanismus aufklären. Zu betonen ist, dass keine großen Änderungen (höhere Katalysatorbeladung, Deuterierungsexperimente, etc.) am Katalysatorsystem vorgenommen werden müssen. Die Katalyse, insbesondere der Katalysator selbst, kann *in situ* beobachtet werden.

---

### 5.1.3 Einführung einer Fluoreszenzmarkierung in den Grubbs-Hoveyda-Komplex

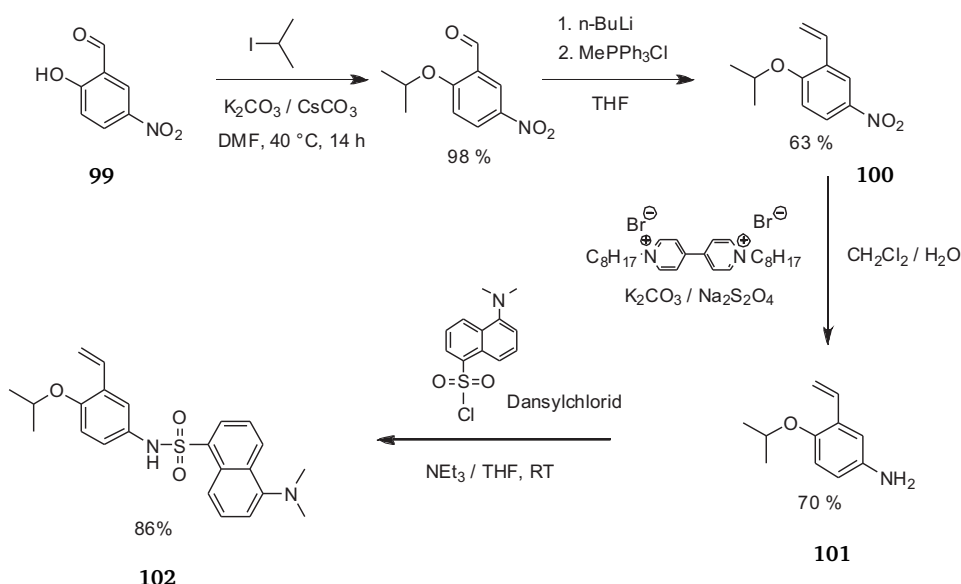
---

Zur Untersuchung des Mechanismus in der Olefinemetathese sollte eine Fluoreszenzmarkierung in einen Grubbs-Hoveyda-Komplex eingeführt werden.

Das Anbringen der Markierung scheint im Benzylidenteil des Komplexes am sinnvollsten zu sein. Dieser Ligand verlässt den Komplex während der Katalyse und soll am Ende

der Katalyse den Präkatalysator regenerieren (siehe Kapitel 2.5.2). Weiterhin besteht die Hoffnung, dass der markierte Komplex anfangs keine Fluoreszenz zeigt, weil über das Ruthenium ein Quenchen der Fluoreszenz eintritt. Erst beim Ablösen des Liganden sollte eine Fluoreszenz entstehen. Auf diese Weise sollte ein Zunehmen und Abnehmen der Fluoreszenz zu beobachten sein. Damit könnten möglicherweise Rückschlüsse sowohl auf die Geschwindigkeit der Initiierung des Katalysators als auch auf die Regenerierung des Präkatalysators nach der Reaktion möglich werden.

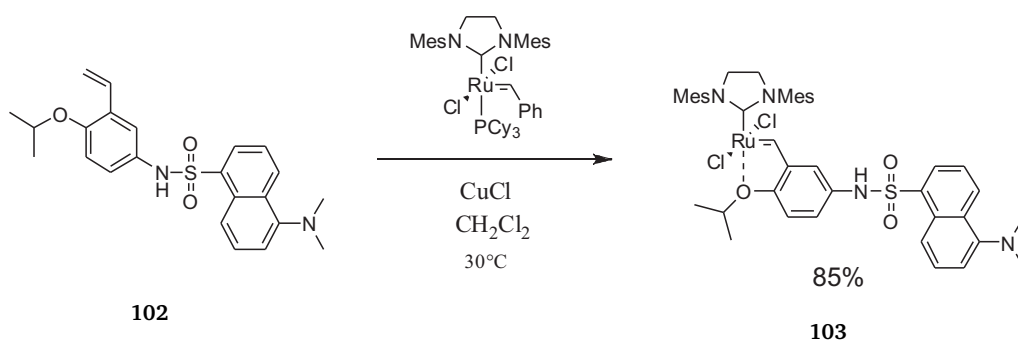
Als Fluoreszenzfarbstoff wurde das aus der Biochemie bekannte Dansyl gewählt, weil es eine hohe Quantenausbeute besitzt und eine ausgeprägte Fluoreszenzemission bei 500 nm zeigt. Die Einführung des Farbstoffes erfolgte über das Dansylchlorid, welches bei Reaktion mit einem Amin zum Sulfonamid umgesetzt wird. Das freie Dansylchlorid zeigt keine Fluoreszenz. Erst nach der Anbindung über ein Amin tritt Fluoreszenz auf. Ein weiterer Grund für die Wahl des Dansyls bestand darin, dass es die Aktivität des Katalysators während der Katalyse nicht verändern sollte. Aus Arbeiten von Grela<sup>54</sup> war bekannt, dass eine elektronenziehende Gruppe im Benzylidenliganden des Katalysators die katalytischen Eigenschaften beeinflussen kann. Die Katalyse sollte aber in diesem Fall durch das Fluorophor möglichst unbeeinflusst ablaufen können. Methylsulfonamid weist als *Para*-Substituent in einem Aromaten einen Hammett-Parameter von nahezu Null auf. Das hier verwendete Dansylsulfonamid sollte aufgrund seiner ähnlichen Struktur also auch einen Hammett-Parameter von nahezu Null aufweisen und damit so gut wie keinen Einfluss auf die Katalyse ausüben.



**Schema 5.1:** Synthese des Dansyl-markierten Styrol-Liganden **102**.

Die Synthese des Dansyl-markierten Isopropoxystyrols gelang ausgehend vom 3-Nitrosalicylaldehyd **99**. Eine Veretherung mit Isopropyliodid und anschließende Wittig-

Reaktion generierten das Styrol **100**. Nach einer Vorschrift von *Atkinson*<sup>96</sup> konnte die Nitro-Gruppe in Gegenwart der Doppelbindung des Styrols unter sehr milden Bedingungen über eine radikalische Reaktion mit Hilfe eines Dipyridin-Derivats zum Amin reduziert werden. Das erhaltene Anilin **101** wurde direkt mit Dansylchlorid und Triethylamin zum fertigen fluoreszenzmarkierten Styrol **102** umgesetzt. Das Produkt ließ sich in guten Ausbeuten per Säulenchromatographie aufreinigen und zeigte eine ausgeprägte grünliche Fluoreszenz. Um das fertige Fluorophor letztlich in den Ruthenium-Komplex einzuführen, wurde ein Grubbs II-Komplex nach Standardverfahren mit zwei Äquivalenten Styrol-Ligand **102** und Kupfer(I)chlorid als Phosphinfänger zum Grubbs-Hoveyda-Komplex umgesetzt. Die Aufreinigung mittels Säulenchromatographie lieferte den fluoreszenzmarkierten Komplex **103** in moderater bis guter Ausbeute. Ein kleiner Ausbeuteverlust während der Chromatographie musste in Kauf genommen werden. Der Styrol-Ligand **102** weist nur eine sehr kleine Differenz der Retentionszeit zu der des Komplexes **103** auf, sodass man zwangsläufig eine Mischfraktion erhält.

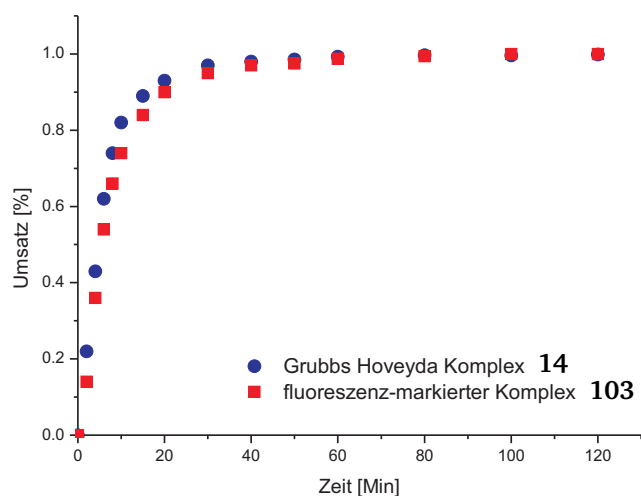


**Schema 5.2:** Darstellung des fluoreszenzmarkierten Grubbs-Hoveyda-Komplexes **103**.

Der Grubbs-Hoveyda-Komplex **103** ließ sich in reiner Form als grünes Pulver isolieren und zeigte, gelöst in Dichlormethan oder Toluol, wenig bis gar keine Fluoreszenz. Wie bereits vermutet, scheint das Ruthenium die Fluoreszenz nahezu vollständig zu löschen.

#### 5.1.4 Katalyse

Der neue Grubbs-Hoveyda-Komplex **103** besitzt mit dem eingeführten Dansyl, im Vergleich zum Standard-Grubbs-Hoveyda-Komplex **14**, eine leicht veränderte Struktur. Ob diese Veränderung einen Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften hat, sollte über die Ringschlussmetathese von DEDAM getestet werden. Dazu wurde die Katalyse mit den Komplexen **103** und dem unmarkierten Grubbs-Hoveyda-Komplex **14** unter identischen Bedingungen durchgeführt und der Umsatz-Zeit-Verlauf per Gaschromatographie verfolgt (Abbildung 5.3).



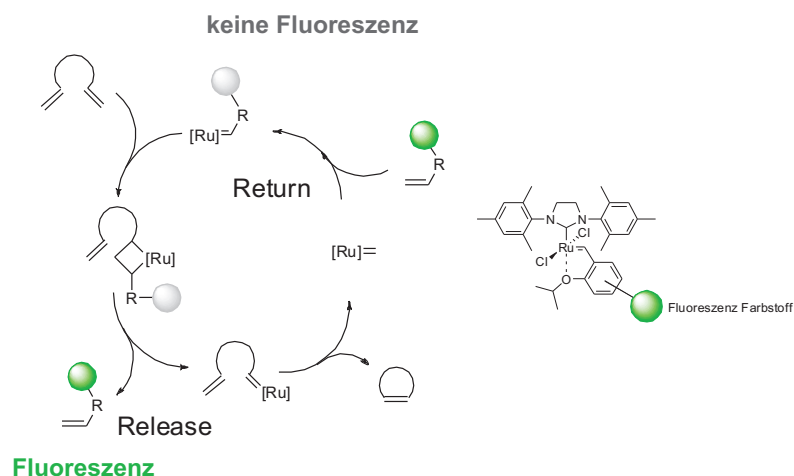
**Abbildung 5.3:** Umsatz-Zeit-Kurve für die Katalyse von DEDAM (0,02 M, 40 °C Toluol) mit je 0,5 mol% Komplex 103 und 14.

Beim Vergleich der beiden Umsatz-Zeit-Kurven wird praktisch kein Unterschied in der Aktivität der beiden Komplexe beobachtet. Die Einführung der Fluoreszenzmarkierung hat, wie erhofft, keinen Einfluss auf die katalytische Aktivität des Komplexes. Dieses Erkenntnis ist gerade für die Fluoreszenzmessungen von Bedeutung, weil gewährleistet ist, dass die Ergebnisse generell für Grubbs-Hoveyda-Komplexe gültig sein sollten und nicht nur speziell für das hier verwendete System.



### 5.1.5 Fluoreszenzmessungen

Eine Betrachtung des Mechanismus der Metathese unter Berücksichtigung der eingeführten Fluoreszenzmarkierung lässt auf einen bestimmten Fluoreszenzverlauf während der Katalyse hoffen.



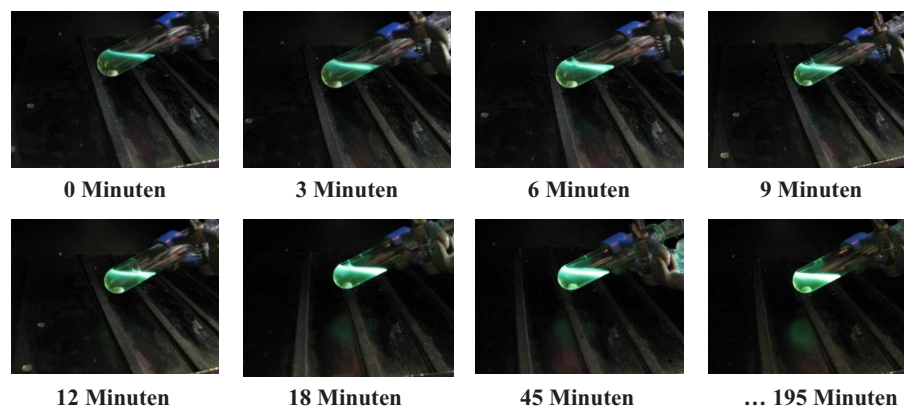
**Schema 5.3:** Release/Return-Mechanismus unter Berücksichtigung der Fluoreszenzmarkierung in Komplex **103**.

Der Präkatalysator zeigt anfangs nur eine sehr geringe Fluoreszenz. Nach Zugabe des olefinischen Substrats bildet sich das Metallacyclobutan, welches über Cycloreversion den Styrol-Liganden freisetzt (Schema 5.3). Die Fluoreszenzintensität sollte ab hier stark zunehmen, weil das Fluorophor aufgrund der räumlichen Trennung zum Ruthenium nicht mehr gequencht wird. Nach beendeter Katalyse wird der Präkatalysator über einen „Return“ des Liganden regeneriert und die Fluoreszenzintensität sollte auf ihren Startwert zurückkehren. Der Fluoreszenzverlauf sollte also von einer Zunahme beim Start der Katalyse geprägt sein und am Ende der Katalyse einen Abfall erfahren.

Zur Bestätigung dieser Vorstellung über den Fluoreszenzverlauf wurde die RCM von DEDAM mit 0,5 mol% Fluoreszenzkatalysator **103** in Dichlormethan durchgeführt. Die Fluoreszenz wurde rein optisch mit einer UV-Lampe (366 nm) verfolgt. Der zeitliche Verlauf der Fluoreszenz ist in Abbildung 5.4 dargestellt.

Vor dem Start der Katalyse war nahezu keine Fluoreszenz vorhanden. Direkt nach der Zugabe des Substrats konnte innerhalb von 12 Minuten ein Anstieg der Fluoreszenzintensität beobachtet werden, der selbst nach 18 Minuten noch nicht beendet gewesen zu sein schien. Entgegen der Erwartung ließ sich jedoch ein Abfall der Fluoreszenzintensität auch nach über 3 Stunden Reaktionszeit nicht beobachten.

Nach diesem zunächst nur qualitativen Vorversuch wurden Katalysen mit Komplex **103** bei verschiedenen Konzentrationen von DEDAM mittels Fluoreszenzspektroskopie ver-



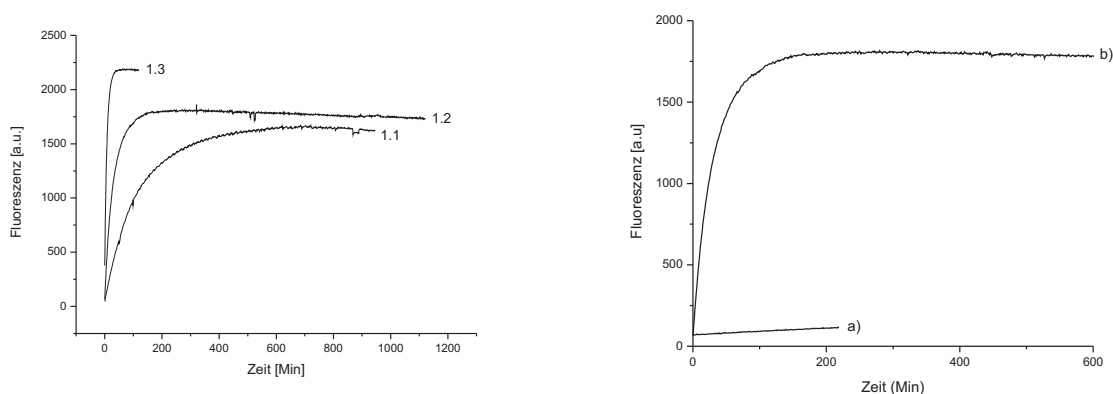
**Abbildung 5.4:** Zeitliche Entwicklung der Fluoreszenz während der Katalyse von DEDAM mit Katalysator 103.

folgt. Als Spektrometer kam dabei ein FL 3095 der Firma J&M zum Einsatz. Die Katalyse wurde ausschließlich in Quarzglas-Küvetten durchgeführt. Die Katalysatorkonzentration betrug in allen Experimenten ca.  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/L in einem Gesamtvolumen von 3 mL Toluol. Die Küvette mit dem Katalysator (in Toluol gelöst) wurde im Spektrometer auf 40 °C temperiert. Anschließend wurde die Katalyse über die Zugabe von Substrat (DEDAM-Stammlösung in Toluol) gestartet. Um Luftausschluss und gleichzeitig Volumen für das als Nebenprodukt anfallende Ethen zu gewährleisten, wurde die Küvette mit einem Argonballon verbunden. Während der Katalyse wurde die Lösung konstant gerührt.

Die Ergebnisse dieser Katalysen sind in Form von Fluoreszenz-Zeit-Kurven bei der Emissionswellenlänge des Dansyls von 500 nm in Abbildung 5.5 dargestellt (alle gemessenen Spektren und Zeit-Verläufe sind im Anhang zu finden).

Um zu testen, ob die Fluoreszenzintensität tatsächlich nur während der Katalyse entsteht, wurde ein Blindexperiment ohne Substrat durchgeführt. Die Fluoreszenzintensität steigt dabei innerhalb von mehreren Stunden nur sehr schwach an (Abbildung 5.5 rechts, Kurve a) ). Im Gegensatz dazu ist der Anstieg der Intensität bei Zugabe von DEDAM als Substrat deutlich stärker (Abbildung 5.5 rechts, Kurve b) ) und es zeigt sich, dass die Geschwindigkeit der Fluoreszenzentwicklung abhängig von der Substratkonzentration an DEDAM ist (Abbildung 5.5, links). Die Intensität selbst scheint auch im Zusammenhang mit der Konzentration an DEDAM zu stehen. Es zeigte sich aber später, dass die verschiedenen Intensitäten auf Schwankungen der Intensität der Xenonlampe im Spektrometer zurückzuführen waren.

Interessant ist weiterhin, dass die Fluoreszenzintensität auch nach langer Reaktionszeit und vollständigem Umsatz nicht wieder merklich abnimmt. Sollte es zu einem „Return“ des Styrol-Liganden kommen, der den Präkatalysator regeneriert, so müsste die Fluoreszenzintensität merklich abnehmen, weil der Fluoreszenzfarbstoff durch die



**Abbildung 5.5:** Links: Fluoreszenz-Zeit-Verläufe (Anregung: 350 nm, Emission: 500nm) für die Reaktion von Komplex **103** mit verschiedenen Konzentrationen an DEDAM. **Kurve 1.1** : 1 mol% Katalysator, Substrat:  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L; **Kurve 1.2**: 0,2 mol% Katalysator, Substrat:  $26,6 \cdot 10^{-3}$  mol/L und **Kurve 1.3**: 0,05 mol% Katalysator, Substrat: 0.1066 mol/L. **Rechts**: Fluoreszenz-Zeit-Verlauf ohne Zugabe von DEDAM (a) und mit Zugabe von DEDAM (b).

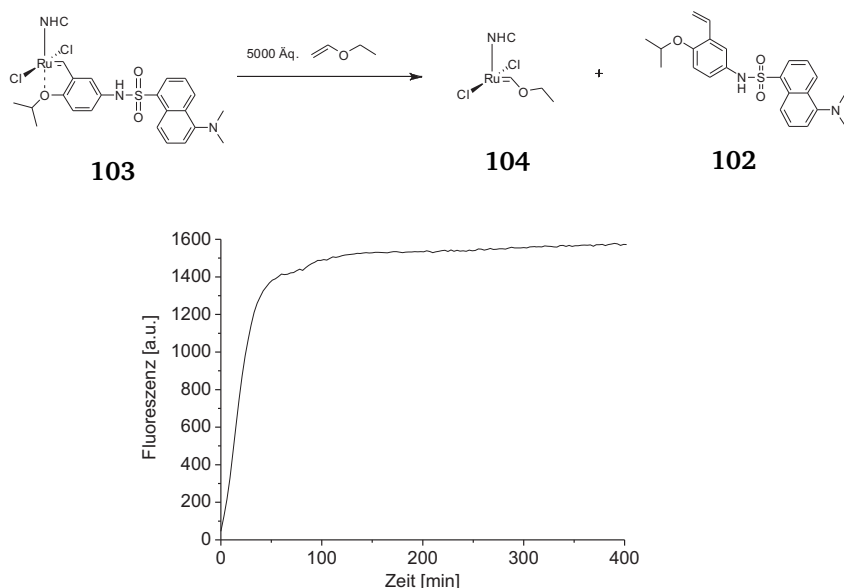
räumliche Nähe zum Ruthenium wieder ein Quenching erfährt. Allerdings wird in keinem der Experimente, selbst bei vollständigem Umsatz zum Produkt, ein merklicher Abfall der Fluoreszenzintensität beobachtet. Mit dem hier vorgestellten Katalysatorsystem und den benutzten Katalysebedingungen kann folglich kein „Return“ und damit keine Regenerierung des Präkatalysators festgestellt werden.

Dies steht jedoch im Widerspruch zu Ergebnissen anderer Gruppen, die nach beendeter Katalyse den Präkatalysator zumindest teilweise mittels Chromatographie zurückgewinnen konnten.<sup>65</sup>

Wurde in diesen Experimenten inaktiver Präkatalysator zurückgewonnen, der nicht initiiert wurde oder kam es zu einer Regeneration über einen „Return“ des Liganden? Ist in den durchgeführten Fluoreszenzmessungen möglicherweise auch nur ein geringer Teil des Präkatalysators aktiv?

Zur Beantwortung dieser Fragen wurde ein Experiment mit Ethylvinylether als Substrat durchgeführt. Ethylvinylether wird im allgemeinen zum Quenchen des Katalysators in ROMP-Reaktionen verwendet. Man spaltet dabei in einem Metathese-Schritt die Polymerkette vom Katalysator ab. Das entstehende Fischer-Carben **104** ist nicht mehr metatheseaktiv und führt zu einem „toten“ Katalysator (siehe Abbildung 5.6). Die Reaktion von Komplex **103** mit einem Überschuss an Ethylvinylether sollte also den kompletten Katalysator abtöten und damit auch die komplette Fluoreszenzintensität in Form von Styrol-Ligand **102** freisetzen.

Das Ergebnis für die Reaktion mit 5000 Äquivalenten Ethylvinylether ist in Abbildung 5.6 gezeigt.



**Abbildung 5.6:** Fluoreszenz-Zeit-Verlauf (Anregung: 350 nm, Emission: 500 nm) für die Reaktion von Komplex **103** mit 5000 Äq. Ethylvinylether.

Die maximale Fluoreszenzintensität liegt dabei in der gleichen Größenordnung, wie die gemessenen Intensitäten mit DEDAM als Substrat. Abweichungen sind auf einen mit der Zeit eintretenden Intensitätsverlust der verwendeten Xenonlampe im Spektrometer zurückzuführen. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass in allen Experimenten nahezu der komplette Präkatalysator in der Katalyse aktiv ist.

Eine genaue Bestimmung der Menge des freigesetzten Fluoreszenz-Liganden über eine Kalibration der Fluoreszenzintensität mit dem freien Styrol-Dansyl-Liganden **102**, analog einer photometrischen Bestimmung von beispielsweise Kupfer über den Tetramin-Komplex, gelingt leider nicht. Die Fluoreszenz hängt extrem von der Mikroumgebung des Fluorophors ab und reagiert dabei auf kleinste Änderung in dieser Umgebung mit veränderten Quantenausbeuten oder Quenchen von Fluoreszenz. Damit wird es unmöglich, über die Fluoreszenzintensität eine Aussage über die Konzentration des Fluorophors während der Katalyse zu treffen.

Um sicher zu gehen, dass die Fluoreszenzentwicklung nicht durch eine Zersetzung des Katalysators während der Katalyse entstanden war, wurden zwei weitere Substrate (N-diallylcarbamate und N, N-tosyldiallylamid) für die Messungen verwendet. Beide zeigten einen verschiedenen schnellen Anstieg der Fluoreszenzintensität, was beweist, dass die Zunahme der Fluoreszenz auf die Natur des Substrates zurückgeführt werden kann und nicht durch eine Zersetzung des Katalysators hervorgerufen wird.

---

Aufgrund der auftretenden Probleme beim Auswerten der Fluoreszenzintensitäten wurde die Auswertung der Geschwindigkeit der Fluoreszenzentwicklung in den Vordergrund gestellt. Dazu wurden die Fluoreszenz-Zeit-Verläufe kinetisch ausgewertet, um so Informationen über die Initiierung des Katalysatorkomplexes zu gewinnen.

---

### 5.1.6 Kinetische Auswertung

---

Nach dem in Kapitel 2.5 (Abbildung 2.11) vorgestellten Mechanismus für die Olefin-metathese mit Grubbs-Hoveyda-Komplexen kann die Initiierung des Katalysators als eine Reaktion des Präkatalysators mit Substrat (S) aufgefasst werden. Im einfachsten Fall handelt es sich dabei um eine Kinetik 2. Ordnung. Mit diesem Ansatz lässt sich für die zeitliche Veränderung der Konzentration des Grubbs-Hoveyda-Komplexes (GH) während der Initiierung folgende Gleichung formulieren:

$$\frac{d[GH]}{dt} = -k \cdot [GH] \cdot [S]$$

für  $[S] \gg [GH]$  gilt:

$$\frac{d[GH]}{dt} = -k_{obs} \cdot [GH]$$

$$\text{mit } k_{obs} = k \cdot [S]_{total}$$

Integration liefert:

$$[GH] = [GH]_{total} \cdot e^{(-k_{obs} \cdot t)} = [GH]_{total} \cdot e^{(-k \cdot [S]_{total} \cdot t)}$$

Bei Verwendung hoher Substratkonzentrationen ist die (in der Zeit des Experimentes) umgesetzte Menge an Substrat im Vergleich zur Anfangskonzentration des Substrats sehr gering. Die Substratkonzentration kann daher als nahezu konstant angesehen werden ( $[S] \approx [S]_{total}$ ). Die Kinetik vereinfacht sich somit zu einer Reaktion pseudo 1. Ordnung. Bei kleinen Konzentrationen des Fluorophors ( $5 \cdot 10^{-5}$  mol/L) ist die Fluoreszenzintensität proportional zur Konzentration, sodass Konzentrationen durch Intensitäten ersetzt werden können. Weiterhin ist die Geschwindigkeit der Fluoreszenzzunahme identisch mit der Geschwindigkeit für die Abnahme der Katalysatorkonzentration, weil pro initiiertem Katalysator ein fluoreszenz-markierter Styrol-Ligand freigesetzt wird. Damit kann der Fluoreszenzverlauf durch eine Exponentialfunktion der Form

$$I = (I_0 - I_\infty) \cdot e^{(-k_{obs} \cdot t)} + I_\infty$$

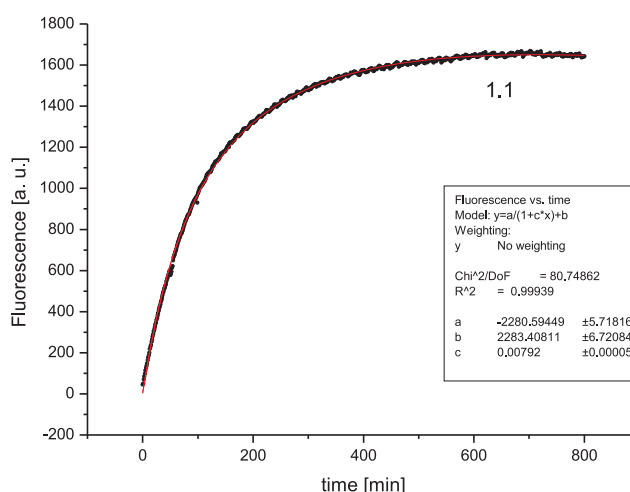
gut beschrieben werden.

Für kleine Substratkonzentrationen ist davon auszugehen, dass während der Dauer des Experimentes schon merklich Substrat umgesetzt wurde. Aus diesem Grund kann die Konzentration des Substrats nicht mehr als konstant betrachtet werden, sondern muss in den kinetischen Ansatz mit einbezogen werden. Für die Auswertung ergibt sich daraus als Fitfunktion eine Hyperbel (eine ausführliche Herleitung der Gleichungen ist im Anhang zu finden).

$$I = \frac{I_0 - I_\infty}{1 + k_{obs} \cdot t} + I_\infty$$

Die Daten aus dem Fluoreszenz-Zeit-Verlauf werden für kleine Konzentrationen des Substrats mit einer Hyperbel gefittet. Für hohe Konzentrationen wird eine Exponentialfunktion verwendet. Auf diese Weise lassen sich für die verschiedenen Konzentrationen an Substrat die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{obs}$  bestimmen. In Abbildung 5.7 ist die Messung für  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L DEDAM mit dem entsprechenden Fit gezeigt. Die Exponentialfunktion beschreibt den Verlauf der Kurve sehr gut und auf diese Weise lässt sich ein  $k_{obs}$  von  $0.0079 \text{ min}^{-1}$  für diese Reaktion bestimmen.

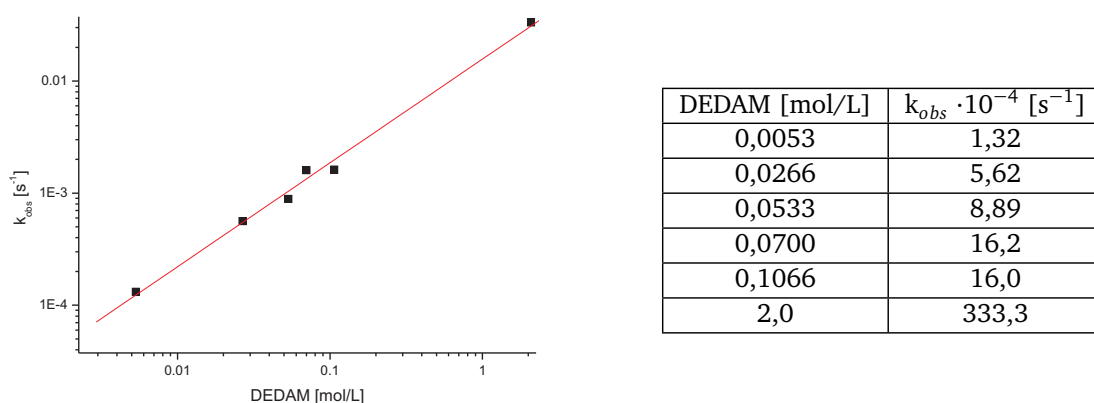
Die Auswertung aller Konzentrationen mittels dieser Methode liefert die Geschwindigkeitskonstanten für alle Substratkonzentrationen (Abbildung 5.8)



**Abbildung 5.7:** Fluoreszenz-Zeit-Verlauf (Anregung: 350nm, Emission: 500nm) für die Reaktion von Komplex **103** mit DEDAM ( $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L) mit hyperbolischen Fit der Daten ( $c = k_{obs} [\text{min}^{-1}]$ ).

Die Auftragung dieser Werte ergibt einen linearen Zusammenhang zwischen der Konzentration an DEDAM und der Geschwindigkeitskonstante  $k_{obs}$  (zur Übersicht sind die Werte doppellogarithmisch aufgetragen). Die Steigung eines linearen Fits dieser Daten liefert die Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung  $k$  für die gesamte Reaktion.

Aus der Auftragung wird deutlich, dass sich die Reaktion selbst bei einer hohen Konzentration von 2 mol/L (reines DEDAM ist ca. 4 M) weiter beschleunigen lässt. Dieses Ergebnis kann mit den Ergebnissen von Sanford zur Initiierung von Grubbs II-Komplexen verglichen werden. Sanford<sup>63</sup> beobachtete für die Initiierung von Grubbs II-Komplexen bei Verwendung von hohen Substratkonzentrationen eine Sättigung der Initiierungsgeschwindigkeit. Daraus wurde geschlossen, dass bei der Initiierung die Dissoziation des Phosphin-Liganden geschwindigkeitsbestimmend ist (siehe Kapitel 2.5).



**Abbildung 5.8:** Links: Doppellogarithmische Auftragungen der  $k_{obs}$ -Werte gegen die Konzentration an DEDAM. Rechts:  $k_{obs}$ -Werte aus der Auswertung der Fluoreszenz-Zeit-Verläufe für verschiedene Konzentrationen an DEDAM. (Fehler liegen im Bereich von 5-10%)

In den hier vorgestellten Ergebnissen lässt sich selbst bei hohen Konzentrationen keine Sättigung in der Geschwindigkeit beobachten. Obwohl für Grubbs-Hoveyda-Komplexe ebenfalls vermutet wird, dass die Dissoziation der Sauerstoff-Koordination am Ruthenium geschwindigkeitsbestimmend ist, deuten die Resultate aus der Fluoreszenzspektroskopie auf einen assoziativen Charakter der Initiierung hin. Die Reaktion kann über den gesamten Konzentrationsbereich bis hin zu 2 mol/L durch Erhöhung der Substratkonzentration beschleunigt werden. Das Ausbleiben einer Sättigung der Geschwindigkeit bei hohen Konzentrationen an DEDAM, wie sie bei der Untersuchung von Grubbs II-Komplexen zu beobachten ist, beweist deutlich, dass die Initiierung des Präkatalysators **103** einen assoziativen Charakter besitzt.

Um diese Beobachtung mittels einer zweiten Methode zu bestätigen und nicht an den fluoreszenzmarkierten Grubbs-Hoveyda-Komplex **103** gebunden zu sein, wurde im Folgenden die Initiierung des Grubbs-Hoveyda-Systems per UV-VIS-Spektroskopie verfolgt.



---

## 5.2 Untersuchungen mittels UV-VIS-Spektroskopie

---

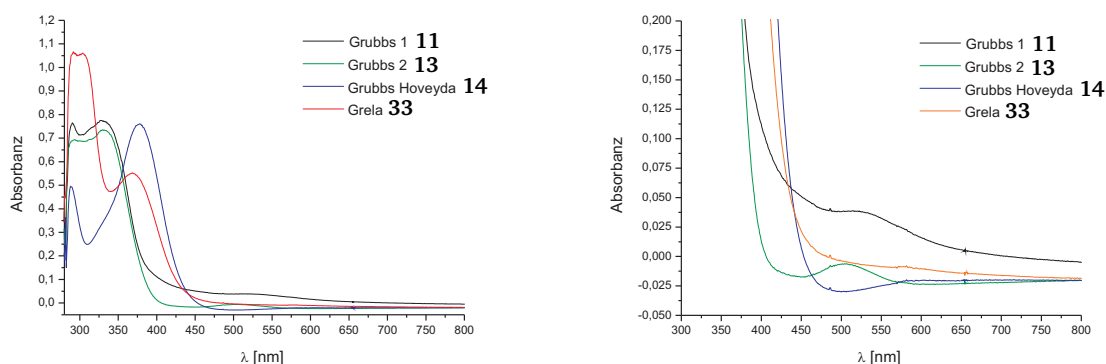
Die Untersuchung per UV-VIS-Spektroskopie sollte die Möglichkeit eröffnen, die Initiierung des Grubbs-Hoveyda-Komplexes **14** (ohne Modifikationen) während der Katalyse zu untersuchen. Zusätzlich sollte als zweiter Komplex der in Kapitel 2.4 vorgestellte Grela-Komplex **33** untersucht werden. Dieser ist dafür bekannt, schnell zu initiieren, weil die Ruthenium-Sauerstoff-Koordination durch die eingeführte Nitro-Gruppe geschwächt ist.

---

### 5.2.1 UV-VIS-Messungen mit Grubbs-Hoveyda- oder Grela-Komplexen - Spektrale Eigenschaften

---

Zunächst wurden die UV-VIS-Spektren der verschiedenen Grubbs- und Grubbs-Hoveyda-Komplexe aufgenommen, um Absorptionsbanden zu finden, die für eine kinetische Auswertung während der Katalyse herangezogen werden können. Die UV-VIS-Spektren für die verschiedenen Komplexe sind in Abbildung 5.9 dargestellt.



**Abbildung 5.9:** Links: UV-VIS-Spektren von vier Grubbs-Katalysatoren ( $1 \cdot 10^{-4}$  mol/L)  
Rechts: Vergrößerung der Spektren im Bereich um 500 nm.

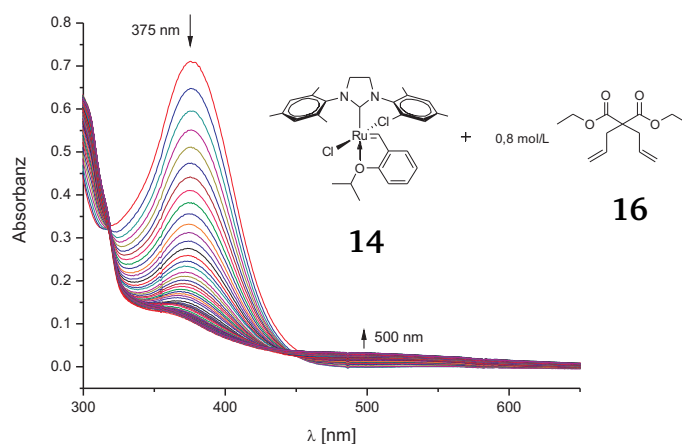
Alle vier Komplexe weisen eine starke Absorbanz bei ca. 330-375 nm auf. Der Grubbs I- bzw. Grubbs II-Komplex besitzt zudem noch eine schwache Absorbanz im Bereich von 530 bzw. 500 nm, die in der Literatur dem „Metal-Ligand-Charge-Transfer“ (MLCT)-Übergang des Carbenliganden zugeordnet wird.<sup>97</sup>

In einem qualitativen Vorversuch zur Katalyse von DEDAM mit dem Grubbs-Hoveyda-Komplex **14** konnte ein Abfall der Absorbanz beim Maximum um 375 nm festgestellt werden. Diese Bande schien daher für die weitere Untersuchung während der Katalyse geeignet zu sein.

Im Folgenden sollen die allgemeinen Bedingungen für die UV-VIS-Messungen während der Katalyse vorgestellt werden, unter denen alle Experimente durchgeführt wurden.

Die Kinetik der Initiierung wurde systematisch bei konstanter Katalysatorkonzentration und verschiedenen Konzentrationen an Substrat mit einem S600 UV-VIS-Spektrometer der Firma Jena-Analytik untersucht. Alle Experimente wurden in Quarzglasküvetten bei 40 °C in Toluol als Lösungsmittel durchgeführt. Die Küvette wurde zunächst mit der Katalysator-Stammlösung (1,5 mL,  $2 \cdot 10^{-4}$  mol/L) und x mL Toluol befüllt und anschließend auf 40 °C temperiert. Die Reaktion wurde über die Zugabe von y mL einer, auf 40 °C temperierten, Substrat-Stammlösung gestartet. Die Mengen x und y wurden dabei so gewählt, dass ein Gesamtvolumen von 3 mL erhalten wurde, in welchem die Konzentration an Katalysator  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/L beträgt. Die Konzentration an Substrat wurde von 0.01 bis 2 mol/L variiert. Während der Katalyse wurde das UV-VIS-Spektrum in konstanten Zeitintervallen aufgenommen.

Als Ergebnis einer solchen Messung erhält man eine UV-VIS-Spektrenschar, in der jedes Spektrum einem Zeitpunkt der Reaktion zugeordnet ist. Die in Abbildung 5.10 gezeigte Schar stellt die Reaktion von 0.8 mol/L DEDAM mit dem Grubbs-Hoveyda-Komplex **14** dar. Deutlich erkennbar ist der Abfall der Absorbanz bei 375 nm, der mit einem weniger ausgeprägten Anstieg der Absorbanz um 500 nm verbunden ist.



**Abbildung 5.10:** UV-VIS-Spektren-Schar für die Katalyse von 0,8 mol/L DEDAM mit Katalysator **14** ( $\Delta t = 5$  sec).

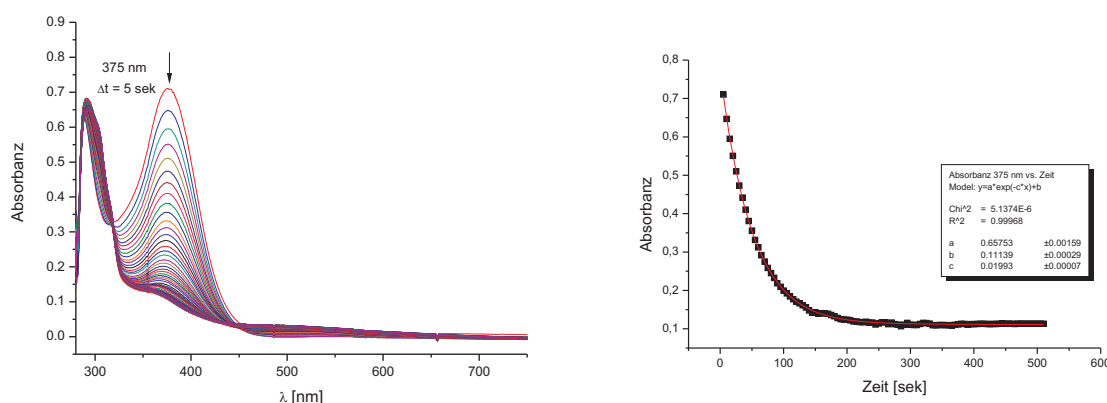
Bevor die kompletten Ergebnisse der Reaktionen von verschiedenen Konzentrationen an DEDAM mit Grubbs-Hoveyda-Komplex **14** und Grela-Komplex **33** diskutiert werden, soll anhand der Schar für 0.8 mol/L DEDAM aus Abbildung 5.10 die kinetische Auswertung erläutert werden, nach welcher alle UV-VIS-Experimente ausgewertet wurden.

## 5.2.2 Kinetische Auswertung der UV-VIS-Spektren

Die kinetische Auswertung von UV-VIS-Daten wird häufig am ausgeprägtesten Maximum der Absorbanz durchgeführt. Dort wird der Absorbanz-Zeit-Verlauf aufgetragen und die Daten mit Funktionen aus einem kinetischen Ansatz gefittet, um so Geschwindigkeitskonstanten für den entsprechenden Teilschritt zu erhalten.

Auch in dieser Arbeit wurde in vielen Fällen das ausgeprägteste Maximum der Absorbanz für die Auswertung gewählt. Allerdings wurde teilweise auch eine Auswertung im Bereich relativ kleiner Absorbanzänderungen vorgenommen, um mögliche Folgeschritte zu analysieren, die nur dort beobachtet werden können.

Im Falle des Grubbs-Hoveyda-Komplex **14** wird die Auswertung beim Maximum um 375 nm durchgeführt. In Abbildung 5.11 ist die Spektrenschar für die Reaktion mit 0,8 mol/L DEDAM (links) und der dazugehörige Absorbanz-Zeit-Verlauf bei 375 nm (rechts) dargestellt.



**Abbildung 5.11:** Links: UV-VIS Spektrenschar für die Reaktion von 0,8 mol/L DEDAM mit **14**  
Rechts: Absorbanz-Zeit-Verlauf bei 375 nm. Die Daten sind mit der Funktion  $y = a \cdot e^{(-c \cdot t)} + b$  gefittet ( $c = k_{obs}$ ).

Die Absorbanz bei 375 nm nimmt dabei exponentiell ab und erreicht nach ca. 250 Sekunden ihr Minimum. Für die Auswertung dieser Daten wurde, wie in Kapitel 5.1.6 bereits für hohe Substratkonzentrationen beschrieben, eine Kinetik pseudo 1. Ordnung verwendet. Als Fitfunktion wird eine Exponentialfunktion der Form

$$A = (A_0 - A_\infty) \cdot e^{(-k_{obs} \cdot t)} + A_\infty$$

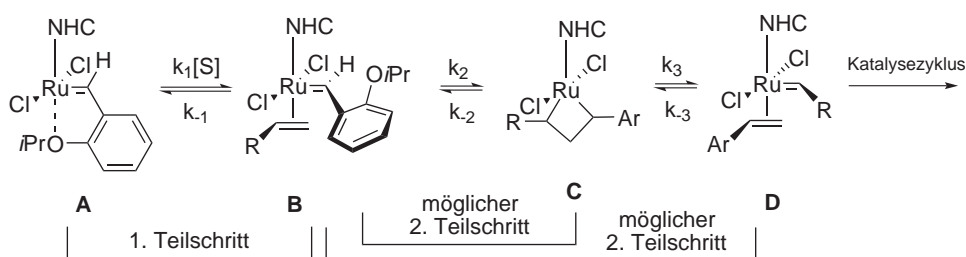
verwendet (eine kinetische Herleitung der Funktion ist im Anhang zu finden). Die Funktion beschreibt den zeitlichen Verlauf der Absorbanz sehr gut (siehe Fit in Abbildung 5.11) und man erhält eine Geschwindigkeitskonstante  $k_{obs}$  von  $0,0199 \text{ s}^{-1}$ .

Für kleinere Konzentrationen an DEDAM muss der hyperbolische Ansatz in Form der Funktion

$$A = \frac{A_0 - A_\infty}{1 + k_{obs} \cdot t} + A_\infty$$

verwendet werden, weil die Substratkonzentration während der Messdauer nicht als konstant betrachtet werden darf (eine genaue Herleitung der beiden Funktionen ist dem Anhang zu entnehmen). Ab welcher Konzentration ein hyperbolischer Ansatz verwendet werden muss, kann durch einen Vergleich der Güte der beiden Fitfunktionen ermittelt werden. Sobald ein hyperbolischer Ansatz die Daten besser beschreibt, wird dieser gewählt, um die Daten der entsprechenden Konzentration und alle darunter liegenden Konzentrationen auszuwerten.

Auf diese Weise lassen sich die UV-VIS-Spektrenscharen für alle Konzentrationen an Substrat auswerten und entsprechende  $k_{obs}$ -Werte ermitteln. Aus der Auftragung der so erhaltenen  $k_{obs}$ -Werte gegen die Konzentration des Substrats lässt sich über die Steigung einer linearen Anpassung der Daten die Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung in  $k$  für die Reaktion ableiten. Diese Geschwindigkeitskonstante muss nun einem Teilschritt während der Katalyse zugeordnet werden. Dazu wird zunächst ein Modellmechanismus entwickelt und eine Zuordnung zu einem Teilschritt durchgeführt. Eine Verifizierung der Zuordnung kann durch einen Vergleich mit Literaturdaten erfolgen oder mittels NMR-Spektroskopie, wenn einzelne Zwischenstufen isoliert werden können. Für die Initiierung eines Grubbs-Hoveyda Komplexes kann auf Grundlage der Ergebnisse dieser Arbeit der in Schema 5.4 gezeigte erweiterte Mechanismus vorgeschlagen werden.



**Schema 5.4:** Mechanismus für die Initiierung des Grubbs-Hoveyda-Komplexes **14** mit olefinischem Substrat.

Der Präkatalysator **A** kann durch olefinisches Substrat zu Komplex **B** aktiviert werden. Die Reaktion kann dabei rein dissoziativ, rein assoziativ oder über einen „Interchange“-Mechanismus erfolgen. Komplex **B** bildet anschließend über eine [2+2]-Cycloaddition das Metallacyclobutan **C** aus, welches über Cycloreversion den Komplex **D** bildet. Dieser kann nach Olefinaustausch direkt in den Katalysezyklus eintreten. Während Hoveyda<sup>98</sup> für den ersten Schritt von **A** nach **B** einen dissoziativen Mechanismus postuliert, konnten

aus der Fluoreszenz-Auswertung schon Hinweise für einen assoziativen Charakter dieser Reaktion gefunden werden. Der erste Schritt ist mit einer Geschwindigkeitskonstante von  $k_1 \cdot [S]$  abhängig von der Substratkonzentration. Die folgenden Schritte sind intramolekulare Reaktionen und sollten damit unabhängig von der Substratkonzentration sein.

In den folgenden Kapiteln werden Beweise für diesen Mechanismus vorgestellt.

Aus den UV-VIS-Messungen mit Komplex **14** und **33** bei verschiedenen Konzentrationen DEDAM ließen sich  $k_{obs}$ -Werte ermitteln, die zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  des 1. Teilschrittes von **A** nach **B** verwendet wurden (Kapitel 5.2.3).

Ein zweiter Teilschritt konnte über die Messungen mit Ethylvinylether als Substrat bestimmt werden (Kapitel 5.2.4). Die Geschwindigkeit dieses Teilschrittes erwies sich als unabhängig von der Substratkonzentration.

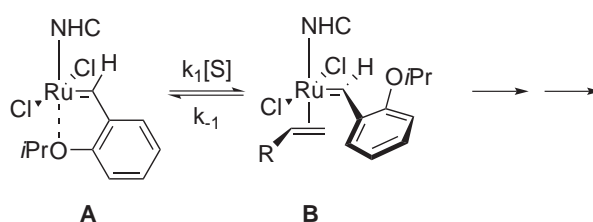
Eine Zuordnung des zweiten Teilschrittes auf den Mechanismus war auf Grundlage der UV-VIS Daten jedoch nicht möglich. Sowohl die Reaktion von **B** nach **C** als auch die Reaktionsfolge von **B** nach **D** ist wahrscheinlich (Kapitel 5.2.4.3).

Das Abfangen eines der Zwischenstufe **B** ähnlichen Komplexes gelang schließlich über die Reaktion mit  $PCy_3$  (Kapitel 5.2.5). Der Zwischenstufe **B** ähnliche Komplex konnte anschließend per NMR-Spektroskopie identifiziert (Kapitel 5.2.5.2).

Mit Hilfe der so gewonnenen Daten war es möglich, die Geschwindigkeit der Initiierung im Grubbs-Hoveyda-Komplex **14** und Grela-Komplex **33** miteinander zu vergleichen (Kapitel 5.2.3.3 und 5.2.4.3)

### 5.2.3 Messungen und Auswertung mit DEDAM als Substrat

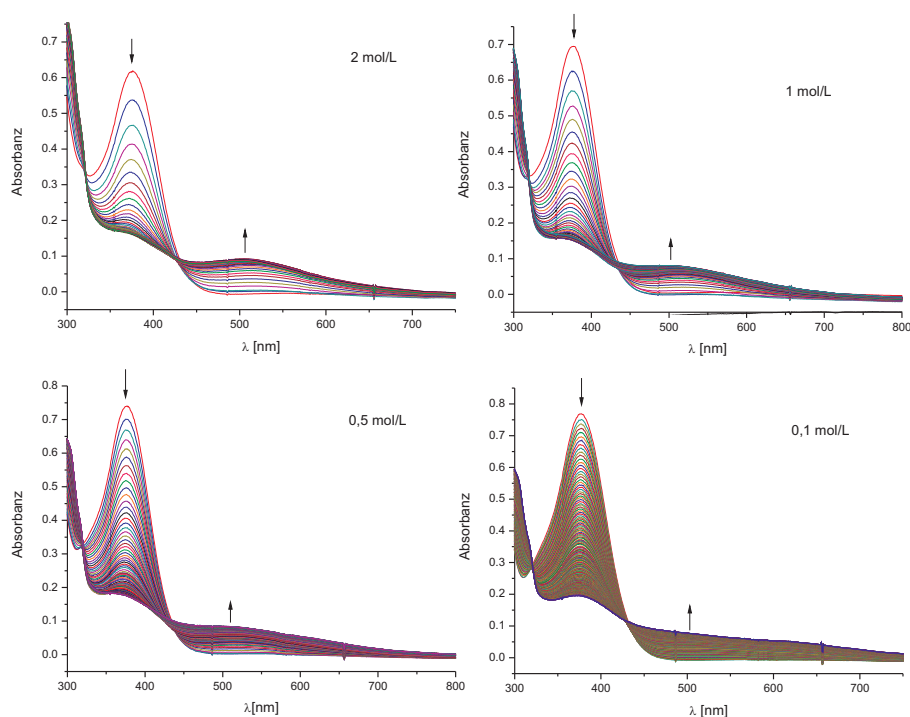
Zum Ermitteln der benötigten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{obs}$  wurde im Folgenden die Katalyse mit verschiedenen Konzentrationen an DEDAM mittels Grubbs-Hoveyda- und Grela-Komplex **14** und **33** über UV-VIS-Spektroskopie untersucht und die Daten, wie im vorherigen Kapitel beschrieben, ausgewertet. Über die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{obs}$  wurde die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  für den Teilschritt **A** nach **B** bestimmt (Schema 5.5).



**Schema 5.5:** Teilschritt in der Initiierung eines Grubbs-Hoveyda-Komplexes.

### 5.2.3.1 Grubbs-Hoveyda-Komplex

Die Untersuchung des Grubbs-Hoveyda-Komplex **14** wurde im Bereich von 0.05 - 2 mol/L DEDAM durchgeführt. Die UV-VIS-Spektrenscharen für verschiedene Konzentrationen wurden, wie im vorherigen Kapitel beschrieben, gemessen und ausgewertet. Vier der gemessenen UV-VIS-Scharen sind in Abbildung 5.12 dargestellt (die kompletten Daten sind dem Anhang zu entnehmen).

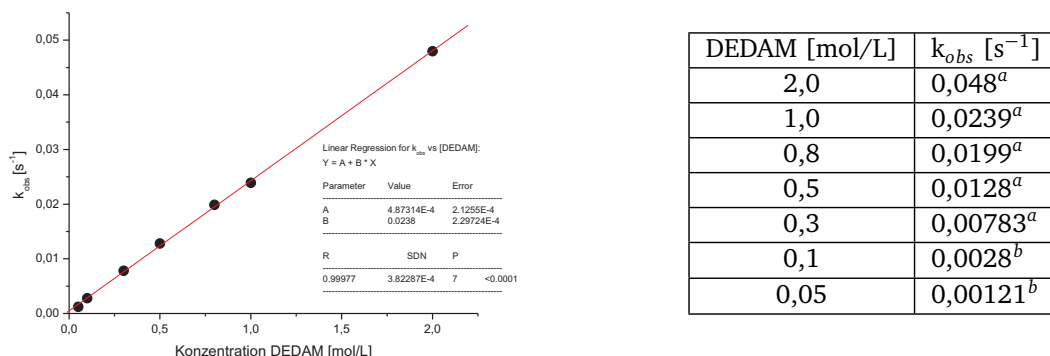


**Abbildung 5.12:** UV-VIS-Spektrenscharen für die Reaktion von Grubbs-Hoveyda-Komplex **14** mit verschiedenen Konzentrationen an DEDAM. ( $\Delta t = 5$  sek für 2;1;0.5 mol/L -  $\Delta t = 10$  sek für 0.1 mol/L)

Anhand der Scharen aus Abbildung 5.12 ist schon rein optisch deutlich zu erkennen, dass die Geschwindigkeit der Absorbanzabnahme bei 375 nm für die verschiedenen Konzentrationen unterschiedlich ist. Während bei 2 mol/L nur wenige Spektren den Abfall beschreiben, werden es bis hin zu 0.1 mol/L DEDAM sehr viele dicht beieinanderliegende Spektren. Weiterhin nimmt die Absorbanz um 500 nm in allen Messungen zu. Allerdings ist nur bei hohen Konzentrationen von 1 bzw. 2 mol/L deutlich ein Maximum um ca. 500 nm erkennbar. Bei niedrigeren Konzentrationen nimmt die Absorbanz zwar zu, aber ein Maximum tritt nicht deutlich heraus.

Zunächst wurden die Daten aber, wie bereits beschrieben, ohne Rücksicht auf die Veränderung bei 500 nm ausgewertet. Erst werden die Daten der Absorbanz-Zeit-Verläufe bei

375 nm mittels der beschriebenen Fitfunktionen angepasst. In allen Fällen lassen sich die Daten durch die Fitfunktionen sehr gut beschreiben. Auf diese Weise lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{obs}$  für jede Konzentration bestimmen. Die entsprechenden  $k_{obs}$ -Werte und deren Auftragung gegen die Konzentration sind in Abbildung 5.13 dargestellt.



**Abbildung 5.13:** Links: Auftrugungen der  $k_{obs}$ -Werte gegen die Konzentration an DEDAM. Rechts:  $k_{obs}$ -Werte aus der Auswertung der Absorbanz-Zeit-Verläufe für verschiedene Konzentrationen an DEDAM. (a: Fit mit Exponentialfunktion, b: Fit mit hyperbolischer Funktion, Fehler liegen im Bereich von 5-10%)

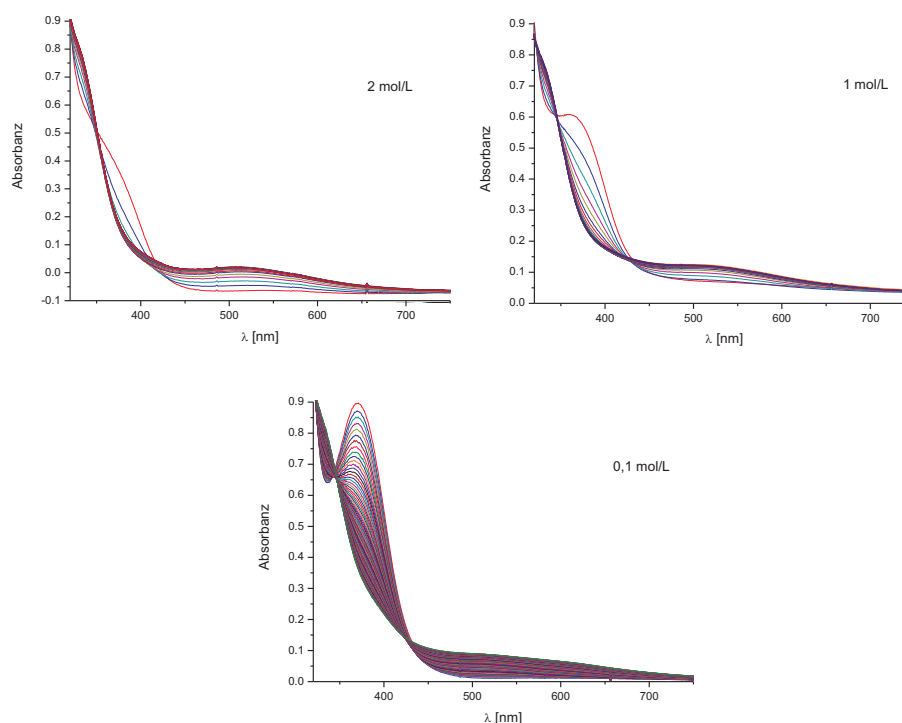
Die Daten lassen sich mit einem linearen Fit anpassen. Der Fit beschreibt die Daten mit einem Korrelationskoeffizient von 0.9997 äußerst gut und hat einen vernachlässigbar kleinen Achsenabschnitt. Aus der Steigung dieser Gerade lässt sich eine Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung in  $k_1$  von  $0.0238 \pm 0.000229 s^{-1} M^{-1}$  ermitteln, die dem ersten Teilschritt von **A** nach **B** in der Initiierung zugeordnet wurde. Wie schon aus den Fluoreszenzmessungen bekannt war, ist auch hier keine Sättigung der Geschwindigkeit  $k_{obs}$  bei hohen Konzentrationen an DEDAM zu erkennen. Die Geschwindigkeit verhält sich im gesamten gemessenen Konzentrationsbereich linear zur Konzentration an DEDAM. Selbst bei 2 mol/L DEDAM wird die Reaktion noch beschleunigt. Damit kann die Geschwindigkeit der Initiierung über die Substratkonzentration gesteuert werden. Damit handelt es sich beim ersten Schritt der Initiierung um eine Reaktion mit assoziativem Charakter. Nichts deutet auf einen dissoziativen Mechanismus hin, bei dem eine Sättigung in der Geschwindigkeit zu beobachten wäre.

Interessant war im Folgenden die Frage, ob die Geschwindigkeit der Initiierung im nitrosubstituierten Grela-Komplex **33** tatsächlich schneller ist, als im Grubbs-Hoveyda-Komplex **14**. Sollte es in der Tat zu einer Schwächung der Sauerstoff-Ruthenium-Koordination durch die Nitro-Gruppe kommen, so sollte der erste Schritt (siehe Schema 5.4 **A** -> **B**) für den Grela-Komplex **33** deutlich schneller ablaufen.

Zur Beantwortung dieser Frage wurden die Messungen bei verschiedenen Konzentrationen an DEDAM mit dem Grela-Komplex **33** wiederholt.

### 5.2.3.2 Grela-Komplex

Die UV-VIS-Messungen unter Verwendung des Grela-Komplexes **33** wurden analog zu den Messungen mit Grubbs-Hoveyda-Komplex **14** durchgeführt. Die Konzentration an DEDAM wurde dabei von 0.05 bis 2 mol/L variiert. Die Ergebnisse in Form von drei UV-VIS-Spektrenscharen sind in Abbildung 5.14 dargestellt.



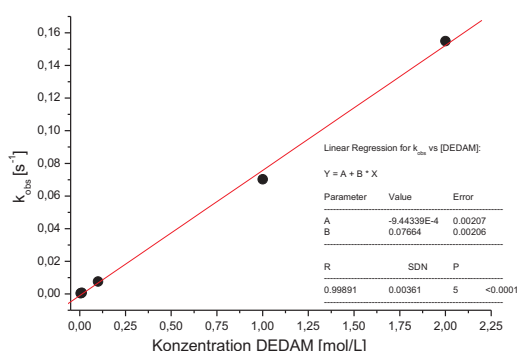
**Abbildung 5.14:** UV-VIS-Spektrenscharen für die Reaktion von Grela-Komplex **33** mit verschiedenen Konzentrationen an DEDAM. ( $\Delta t = 5$  sek)

In den Scharen ist erneut die verschieden schnelle Abnahme der Absorbanz bei 375 nm je nach Konzentration an DEDAM zu beobachten. Bei einer Konzentration von 2 mol/L bzw. 1 mol/L ist die Reaktion so schnell, dass bereits Teile des Katalysators von Substrat aktiviert wurden, bevor die Messung des ersten Spektrums gestartet war. Die Veränderung im Bereich um 500 nm ist auch mit dem Grela-Komplex **33** deutlich zu erkennen. Ein Maximum der Absorbanz bei Verwendung von hohen Konzentrationen an DEDAM tritt um ca. 500 nm auf. Zunächst wurde die Auswertung aber bei 375 nm vorgenommen, um diese mit den Ergebnissen des Grubbs-Hoveyda-Komplexes verglei-



chen zu können. Im Anschluss daran wurde die Auswertung bei 500 nm versucht (siehe Kapitel 5.2.3.3).

Die Auswertung erfolgt, wie bereits zuvor, durch die Anpassungen der Absorbanz-Zeit-Verläufe bei 375 nm mit den zwei unterschiedlichen Fitfunktionen. Die Daten werden durch die Fitfunktionen in allen Fällen sehr gut beschrieben. Die ermittelten  $k_{obs}$ -Werte werden gegen die Konzentration an DEDAM aufgetragen. Die Auftragung (Abbildung 5.15) ergibt einen linearen Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante  $k_{obs}$  und der Konzentration an DEDAM.



| DEDAM [mol/L] | $k_{obs}$ [s <sup>-1</sup> ] |
|---------------|------------------------------|
| 2,0           | 0.155 <sup>a</sup>           |
| 1,0           | 0.07026 <sup>a</sup>         |
| 0,1           | 0.00762 <sup>b</sup>         |
| 0,01          | 0.00073 <sup>b</sup>         |
| 0,005         | 0.0004 <sup>b</sup>          |

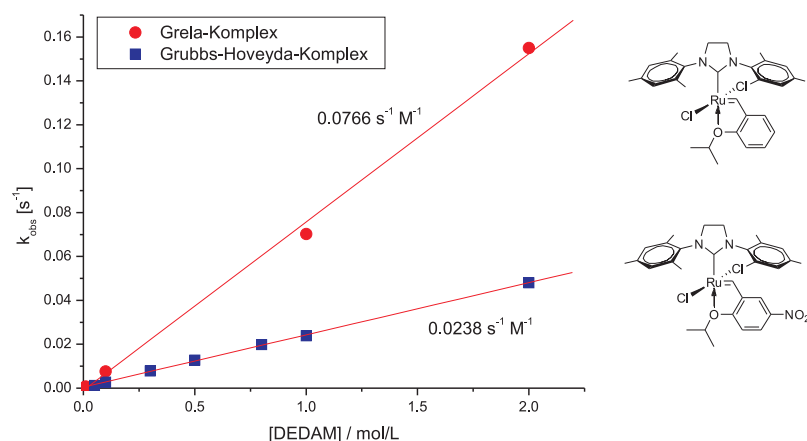
**Abbildung 5.15:** Links: Auftragungen der  $k_{obs}$ -Werte gegen die Konzentration an DEDAM. Rechts:  $k_{obs}$ -Werte aus der Auswertung der Absorbanz-Zeit-Verläufe für verschiedene Konzentrationen an DEDAM. (a: Fit mit Exponentialfunktion, b: Fit mit hyperbolischer Funktion, Fehler liegen im Bereich von 5-10%)

Auch mit dem Grela-Komplex **33** ist kein Sättigungsverhalten zu beobachten und es gibt keinen Hinweis auf einen dissoziativen Reaktionsweg. Mittels eines linearen Fits der Daten ( $R=0,9989$ ) kann die Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung in  $k_1$  von  $0.0766 \pm 0.00206 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$  bestimmt werden.

### 5.2.3.3 Vergleich und Interpretation der Ergebnisse aus den UV-VIS-Messungen mit DEDAM

Vergleicht man die beiden  $k_1$ -Werte für den Grela- und Grubbs-Hoveyda-Komplex, so erkennt man, dass der Grela-Komplex **33** um ca. Faktor 3 schneller initiiert als der Grubbs-Hoveyda-Komplex **14** (siehe auch Abbildung 5.16)

Damit lässt sich vermutlich auch die höherer Aktivität in der Katalyse mit Komplex **33** erklären. Der Grela-Komplex **33** generiert im Vergleich zum Grubbs-Hoveyda-Komplex in kürzerer Zeit mehr aktive Spezies. Damit zeigt er in der Katalyse einen schnelleren Umsatz-Zeit-Verlauf.



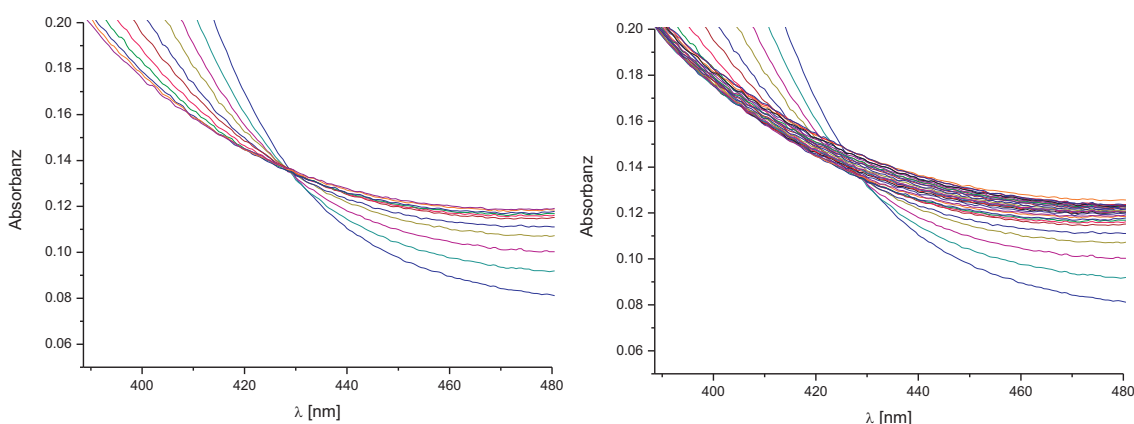
**Abbildung 5.16:** Vergleich der Auftragung von  $k_{obs}$  gegen die Konzentration von DEDAM mit Grubbs-Hoveyda- und Grela-Komplex. Die resultierenden Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  sind neben die linearen Fits geschrieben.

Weiterhin hat die elektronische Beschaffenheit des Benzylidenliganden einen messbaren Einfluss auf die Initiierung des Katalysators. Damit ist bewiesen, dass die Reaktion nicht rein dissoziativ ablaufen kann. Ansonsten hätte die Einführung einer Nitro-Gruppe, wie im Grela-Komplex, einen deutlich geringeren Einfluss auf die Initiierung. Beobachtet wird aber eine um ca. Faktor 3 beschleunigte Initiierung für den elektronenarmen Benzylidenliganden im Grela-Komplex **33**. Daraus folgt, dass der erste Schritt in der Initiierung einen assoziativen Reaktionsmechanismus besitzt. Die Geschwindigkeit der Initiierung kann sowohl durch die Substratkonzentration, als auch über die Eigenschaften des Benzylidenliganden beeinflusst werden.

Die hier beschriebenen Ergebnisse helfen ebenso zu verstehen, was *Dorta*<sup>99</sup> bei der Katalyse mit einem modifizierten Grubbs-Hoveyda-Komplex in reinem Substrat beobachtete. Die Reaktion in beispielsweise purem DEDAM (ca. 4 M) führte zu einer sehr schnellen Produktbildung. Die Verwendung von nur 200 ppm Katalysator sorgte für einen vollständigen Umsatz in nur wenigen Minuten. Der Komplex wird vermutlich durch die extrem hohe Substratkonzentration so schnell und komplett initiiert, dass eine große Menge an aktiver Spezies entsteht. Diese setzt das Substrat in nur kurzer Zeit um. Um zu bestätigen, dass die Beobachtungen von *Dorta* nicht nur für seinen speziellen Komplex gültig sind, wurden Experimente in purem DEDAM oder N-N-Diallyltosylamin mit Komplex **14** und **33** als Katalysator durchgeführt. In der Tat konnte mit nur 0,0025 mol% Katalysator ein quantitativer Umsatz beider Substrate nach nur ca. 30 Minuten beobachtet werden. Dies bestätigt, dass die Ergebnisse von *Dorta* allgemeingültig für Grubbs-Hoveyda-Komplexe sind und nicht nur für den von ihm eingesetzten Katalysator gelten.

Bei einem Vergleich der Reaktionen mit 2 und 0,005 mol/L DEDAM fällt auf, dass die Geschwindigkeit der Initiierung bei 2 mol/L um ca. Faktor 400 schneller wird. Als Konsequenz aus dieser drastischen Beschleunigung scheint allerdings der geschwindigkeitsbestimmende Schritt zu wechseln. Während bei kleinen Konzentrationen ein paralleler Anstieg der Absorbanz mit dem Umsatz beobachtet werden konnte, ist die Initiierung in reinem Substrat nach ca. 100 Sekunden beendet, der volle Umsatz aber erst nach 30 Minuten erreicht. Bei kleinen Konzentrationen scheint die Initiierung geschwindigkeitsbestimmend zu sein. Bei hohen Konzentrationen hingegen scheint ein anderer Folgeschritt in der Katalyse die Geschwindigkeit zu bestimmen.

Aus den Scharen der Katalyse mit Grubbs-Hoveyda-Komplex **14** war bereits ersichtlich, dass es noch eine zweite Änderung im Spektrum bei 500 nm gibt. Diese Änderung tritt auch bei Verwendung des Grela-Komplexes **33** auf. Die Absorbanzzunahme bei 500 nm ist dabei zunächst simultan mit der Abnahme bei 375 nm. Die Parallelität der beiden Vorgänge lässt sich über den isosbestischen Punkt bei ca. 430 nm beweisen. Dieser ist bei einer Konzentration von 1 mol/L DEDAM bis hin zu ca. einer Minute Reaktionszeit vorhanden (Abbildung 5.17 links).



**Abbildung 5.17:** Vergrößerung der UV-VIS-Spektrenscharen der Reaktion mit 1 mol/L DEDAM. **Links:** Die ersten 60 Sekunden der Reaktion mit isosbestischem Punkt. **Rechts:** gesamter Zeitraum.

Dies beweist, dass es sich bei diesem Reaktionsschritt um eine Reaktion ohne Zwischenstufe handelt.

Bei hohen Konzentrationen an DEDAM wird in den Scharen der Katalyse mit **33** ein Verschwinden des isosbestischen Punktes nach ca. einer Minute sichtbar (Abbildung 5.17 rechts). Dies deutet auf eine Folgereaktion hin, bei der die Absorbanz um 500 nm wieder abzunehmen scheint. Die Bestimmung der Geschwindigkeit dieser Folgereaktion

---

schlag allerdings fehl, weil die Absorbanz-Zeit-Verläufe bei 500 nm für den Grela- bzw. Grubbs-Hoveyda-Komplex **33** bzw. **14** keinen eindeutigen Trend erkennen ließen.

Es lässt sich vermuten, dass es sich um eine klassische Folgereaktion handelt, bei der zunächst ein Zwischenprodukt gebildet wird, welches in einer Folgereaktion weiterreagiert. Geht man davon aus, dass die Reaktionsgeschwindigkeit für den ersten Schritt abhängig von der Substratkonzentration ist, die Geschwindigkeit der Folgereaktion allerdings nicht, so ergibt sich folgendes Reaktionsschema:



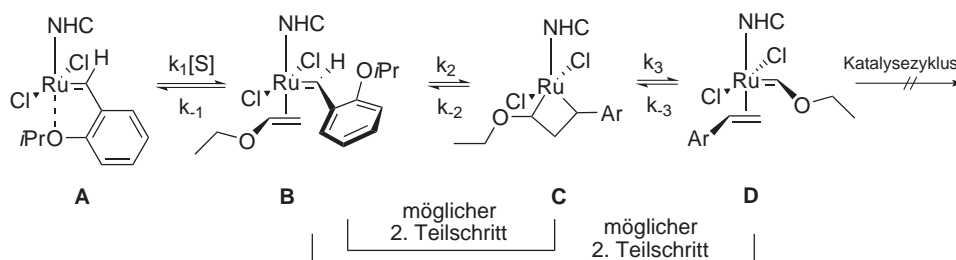
**Schema 5.6:** Schema einer Folgereaktion von A nach C über B.

Mit diesem Ansatz lassen sich die Beobachtungen aus den UV-VIS-Spektrenscharen recht gut beschreiben. Nur bei hohen Konzentrationen wird das Spektrum des Zwischenprodukts **B** sichtbar, weil es im Vergleich zur Weiterreaktion sehr schnell gebildet wird ( $k_a [S] > k_b$ ) und somit in hohen Konzentrationen vorliegt. Bei kleineren Konzentrationen an Substrat werden die Geschwindigkeiten immer ähnlicher ( $k_a [S] = k_b$ ) und das Spektrum des Zwischenprodukts **B** immer schlechter erkennbar. Das Zwischenprodukt **B** liegt zu jedem Zeitpunkt der Reaktion nur in kleinen Konzentrationen vor. Irgendwann ist die Weiterreaktion im Vergleich so schnell geworden ( $k_b > k_a [S]$ ), dass nur noch das Endprodukt **C** im UV-VIS-Spektrum zu sehen ist. Das entstehende Zwischenprodukt **B** reagiert sofort zum Endprodukt **C** ab.

Mit diesen Ergebnissen lässt sich die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  dem ersten Teilschritt von **A** nach **B** (siehe Schema 5.4) zuordnen. Im Folgenden Kapitel wird die Kinetik eines zweiten Teilschrittes mittels der Reaktion der beiden Grubbs-Hoveyda-Komplexe **14** und **33** mit Ethylvinylether bestimmt.

## 5.2.4 Messungen und Auswertung mit Ethylvinylether

Die Initiierung eines Grubbs-Hoveyda-Komplexes mit Ethylvinylether (EVE) läuft zunächst analog zu der mit DEDAM als Substrat ab, allerdings bildet der Katalysator keine aktive Spezies. Es entsteht stattdessen direkt nach dem ersten Zyklus ein metathese-inaktives Fischer-Carben.

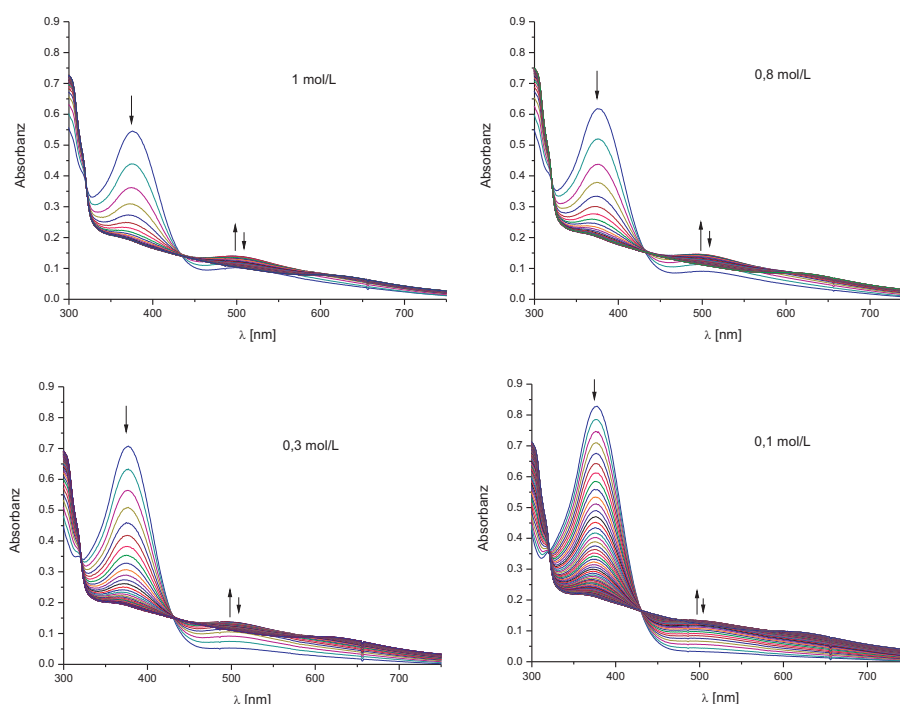


**Schema 5.7:** Mechanismus für die Initiierung des Grubbs-Hoveyda-Komplexes **14** mit Ethylvinylether.

Die UV-VIS-Messungen mit Ethylvinylether sollten aus diesem Grund nur die spektrale Veränderung der Reaktionsfolge **A** bis **D** (siehe Schema 5.7) zeigen. Die Ausbildung von vielen verschiedenen Ruthenium-Spezies während der Katalyse, die zu einer Überlagerung im UV-VIS-Spektrum führen, bleibt aus. Auf diese Weise sollte es möglich werden, den 2. Teilschritt in der Katalyse bei ca. 500 nm besser auswerten zu können. Weiterhin könnte die Unabhängigkeit dieses Schritts von der Substratkonzentration Beweise für die vermutete Folgereaktion liefern und eine Zuordnung zum Mechanismus ermöglichen.

### 5.2.4.1 Grubbs-Hoveyda-Komplex

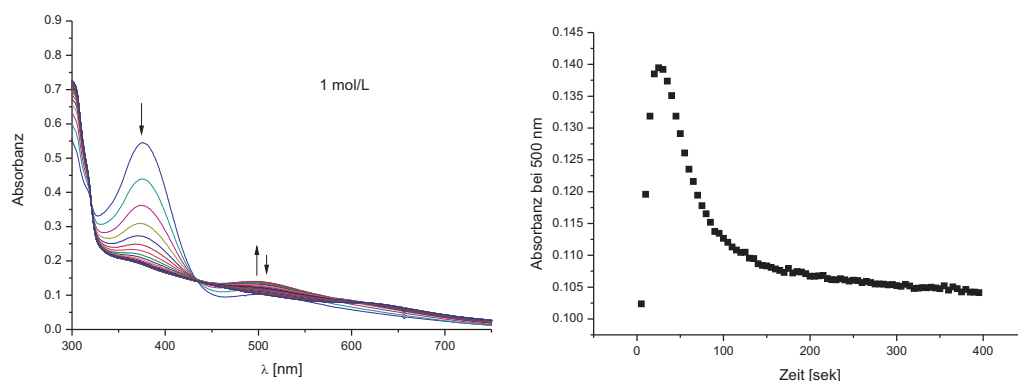
Die Messungen für den Grubbs-Hoveyda-Komplex mit EVE wurden unter den gleichen Bedingungen wie bereits für DEDAM durchgeführt. Die Initiierung mit EVE ist jedoch schneller als mit DEDAM. Die Beobachtung bei hohen Konzentrationen mittels UV-VIS-Spektrometrie gestaltet sich daher etwas schwieriger. Die Konzentration wurde von 0.1 - 2 mol/L variiert. Die Ergebnisse sind in Form von vier Spektrenscharen in Abbildung 5.18 dargestellt (weitere Scharen sind im Anhang zu finden).



**Abbildung 5.18:** UV-VIS-Spektrenscharen für die Reaktion von Grubbs-Hoveyda-Komplex 14 mit verschiedenen Konzentration an Ethylvinylether. ( $\Delta t = 5$  sek)

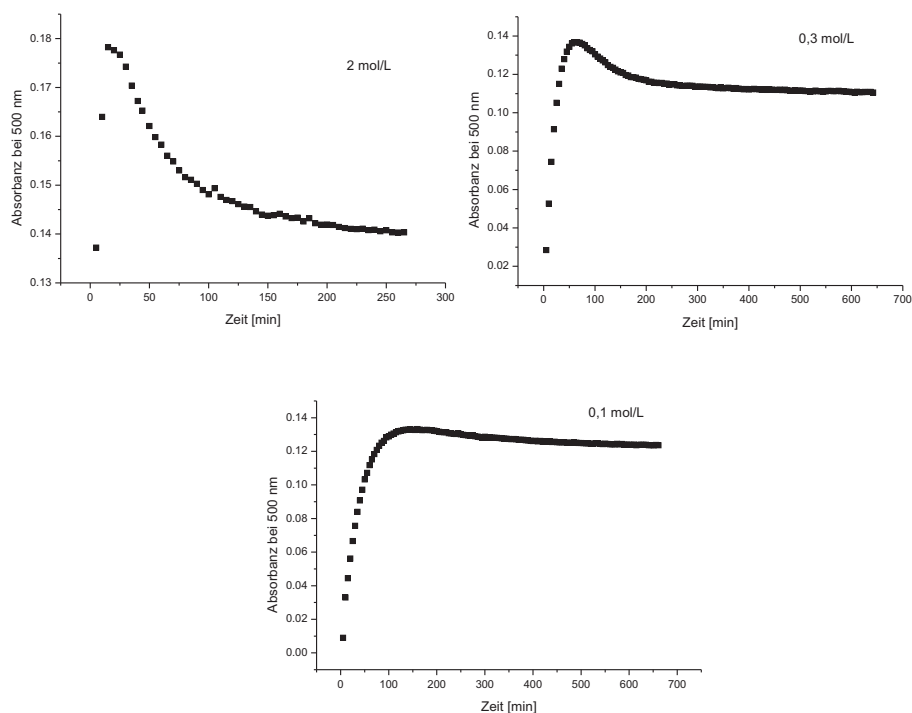
Die Scharen zeigen das gewohnte Bild. Die Abnahme der Absorbanz bei 375 nm bzw. die Zunahme bei 500 nm ist, je nach Konzentration an EVE, schnell oder langsam. Jedoch ist die Abnahme des Maximums in der Absorbanz bei 500 nm bei Verwendung von hohen Konzentrationen, im Vergleich zu den DEDAM-Messungen, jetzt deutlich besser zu erkennen. Es existiert kein isosbestischer Punkt mehr, was beweist, dass sich eine Folgereaktion anschließt. Die Auswertung der Spektrenscharen wurde daher direkt bei 500 nm durchgeführt. In Abbildung 5.19 ist die Spektrenschar für 1 mol/L EVE und der entsprechende Absorbanz-Zeit-Verlauf bei 500 nm gezeigt.

Der Absorbanz-Zeit-Verlauf beschreibt zunächst einen steilen Anstieg bis ca. 25 Sekunden. Die Kurve fällt dann jedoch langsam wieder ab. Die Auswertung bei verschiedenen



**Abbildung 5.19:** Links: Spektrenschär für 1 mol/L EVE. Rechts: Absorbanz-Zeit-Verlauf bei 500 nm.

Konzentrationen von EVE ergibt im Prinzip immer das gleiche Bild. Zunächst steigt die Absorbanz bei 500 nm stark an und fällt dann langsam wieder ab. Der Anstieg sollte die gleiche Geschwindigkeit wie der Abfall bei 375 nm aufweisen. Der Abfall hingegen stellt die Folgereaktion dar, die bei 375 nm nicht sichtbar ist. Einige ausgewählte Absorbanz-Zeit-Verläufe sind in Abbildung 5.20 dargestellt.



**Abbildung 5.20:** Absorbanz-Zeit-Verläufe bei 500 nm für verschiedene Konzentrationen an EVE.

Beim Vergleich der Kurven fällt auf, dass der Abfall der Absorbanz um 500nm bei sinkender Konzentration an EVE immer schwächer ausgeprägt ist. Während die Kurve für 2 mol/L EVE noch stark abfällt, ist der Abfall bei 0,1 mol/L kaum noch sichtbar. Diese Beobachtung steht in Einklang mit der vermuteten Folgereaktion aus Kapitel 5.2.3.3. Wenn die Geschwindigkeit des Auftaktschrittes und die Geschwindigkeit der Weiterreaktion in der gleichen Größenordnung liegen, wird die Folgereaktion immer schlechter sichtbar, weil beide Schritte nahezu parallel ablaufen und damit im UV-VIS nur die Absorbanz des Endproduktes sichtbar ist.

Eine Unterscheidung der Auswertung für kleine oder große Konzentrationen an EVE ist nicht nötig, weil maximal die zum Katalysator äquivalente Menge an EVE verbraucht werden kann. Damit kann für alle Messungen mit einer Kinetik pseudo 1. Ordnung gearbeitet werden.

Für die Auswertung beider Schritte wurden die Daten mit zwei Exponentialfunktionen angepasst. Als Fitfunktion wurde dabei folgende Funktion verwendet:

$$A = A_1 \cdot e^{(-k_{obs,dept} \cdot t)} + A_2 \cdot e^{(-k_{obs,indept} \cdot t)} + A_{\infty}$$

Auf diese Weise lässt sich, sowohl der Anstieg als auch der darauf folgende Abfall der Absorbanz beschreiben und man erhält zwei Geschwindigkeitskonstanten  $k_{obs,dept}$  und  $k_{obs,indept}$ . Eine für den Auftaktschritt, die identisch mit der Auswertung bei 375 nm sein sollte und eine für die Folgereaktion, die im UV-VIS-Spektrum nur bei 500 nm sichtbar ist.

Führt man diese Auswertung für alle Konzentrationen an EVE durch, erhält man die in Tabelle 5.1 gezeigten Geschwindigkeitskonstanten.

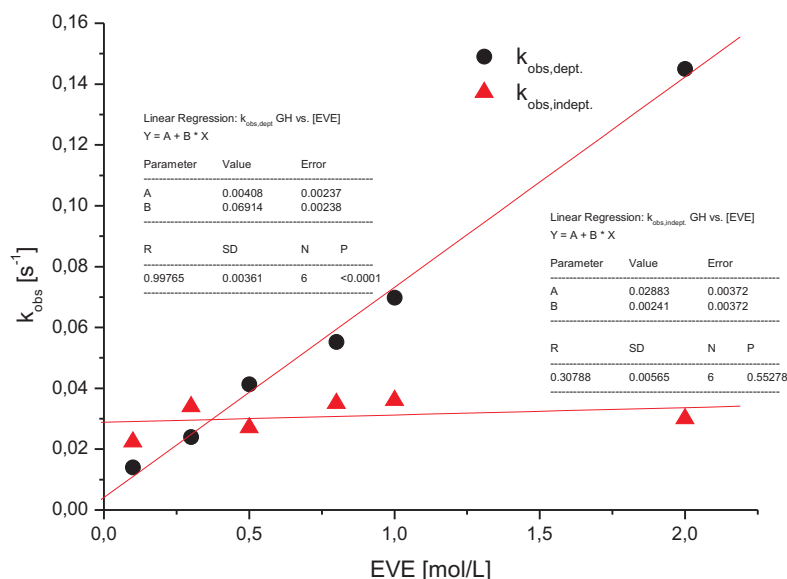
**Tabelle 5.1:** Ergebnisse aus der kinetischen Auswertung der Absorbanz-Zeit-Verläufe bei 500nm. Der Fehler in den Werten beträgt 5-10 %.

| EVE [mol/L] | $k_{obs,dept}$ 500 nm [ $s^{-1}$ ] | $k_{obs,indept}$ 500 nm [ $s^{-1}$ ] | $k_{obs,dept}$ 375 nm [ $s^{-1}$ ] |
|-------------|------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| 2,0         | 0,145                              | 0,03                                 | 0,129                              |
| 1,0         | 0,069                              | 0,036                                | 0,072                              |
| 0,8         | 0,055                              | 0,035                                | 0,058                              |
| 0,5         | 0,041                              | 0,027                                | 0,041                              |
| 0,3         | 0,024                              | 0,034                                | 0,030                              |
| 0,1         | 0,014                              | 0,022                                | 0,014                              |

Ein Vergleich der Auswertung bei 375 nm und 500 nm zeigt, dass die Geschwindigkeiten des ersten Schritts bei beiden Wellenlängen nahezu identisch sind. Die Auftragung der Geschwindigkeitskonstante bei 500 nm gegen die Konzentration an EVE ist in Abbildung 5.21 dargestellt.

Aus der Auftragung der Daten wird deutlich, dass die Geschwindigkeit des Auftaktschrittes in der Initiierung (schwarze Punkte) abhängig von der Substratkonzentration





**Abbildung 5.21:** Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{obs}}$  gegen die Konzentration an EVE.

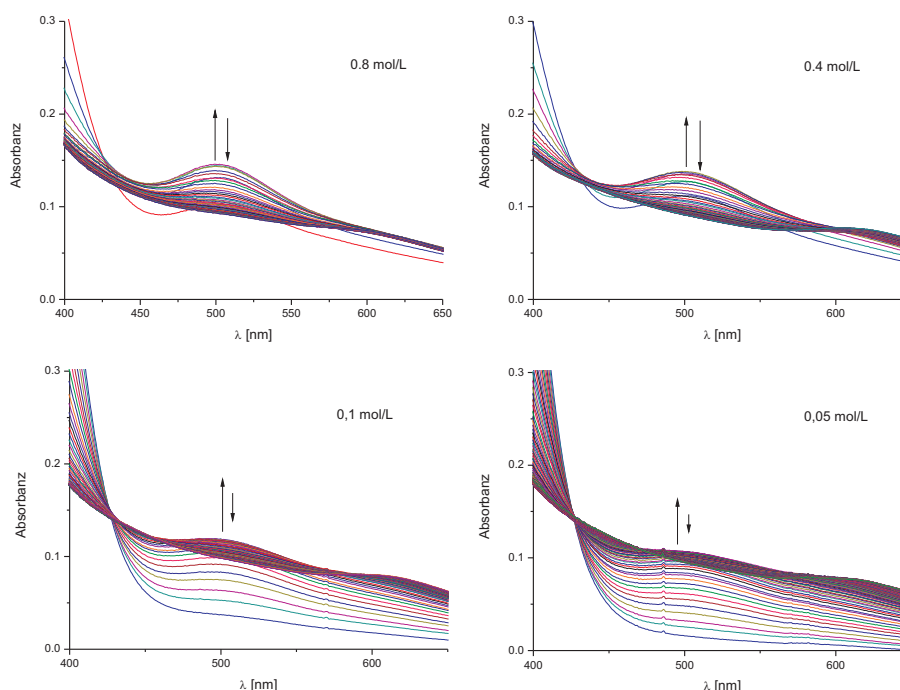
ist. Ein linearer Fit der Daten liefert eine Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  von  $0.069 \pm 0.0024 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ . Im Vergleich mit dem Auftaktschritt mit DEDAM als Substrat ist die Initiierung mit EVE um ca. Faktor 3 schneller.

Die Geschwindigkeit der Folgereaktion (rote Dreiecke) ist hingegen mit einer Geschwindigkeitskonstante von  $0.0288 \pm 0.0037 \text{ s}^{-1}$  unabhängig von der Substratkonzentration. Im Bereich von 0.3 mol/L sind die beiden Geschwindigkeiten nahezu gleich groß und ein Maximum bei 500 nm ist nicht mehr so deutlich erkennbar (vergleiche Abbildung 5.18).

Für einen Vergleich dieser Daten mit dem Grela-Komplex **33** wurden die Experimente mit EVE als Substrat mit Komplex **33** wiederholt.

#### 5.2.4.2 Grela-Komplex

Die Messungen unter Verwendung des Grela-Komplex **33** wurden unter identischen Bedingungen durchgeführt. Lediglich eine Variation der EVE-Konzentration bis hin zu 2 mol/L war nicht möglich, weil die Reaktion bereits so schnell ablief, dass eine Beobachtung mittels UV-VIS-Spektroskopie unmöglich wurde. Die Konzentration wurde daher von 0.0025 bis 0.8 mol/L variiert. Die Ergebnisse sind als UV-VIS-Spektrenscharen in Abbildung 5.22 dargestellt. Zur besseren Veranschaulichung der Veränderung bei 500 nm ist eine Vergrößerung der Scharen gezeigt (die kompletten Spektrenscharen sind im Anhang zu finden).



**Abbildung 5.22:** Vergrößerung der UV-VIS-Spektrenscharen für die Reaktion von Grela-Komplex **33** mit verschiedenen Konzentrationen an Ethylvinylether. ( $\Delta t = 5$  sek)

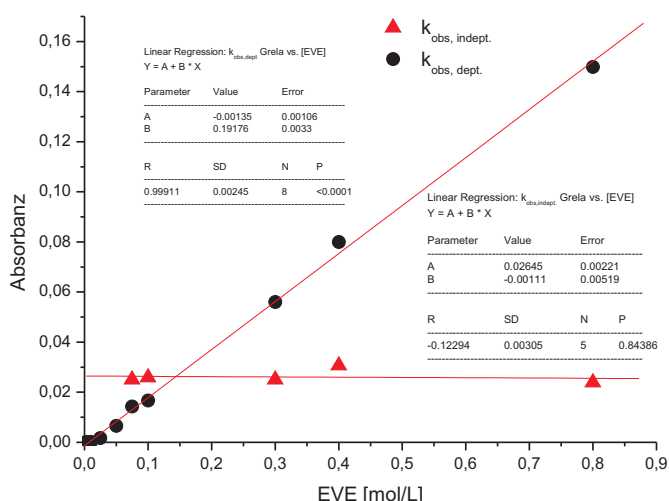
Auch mit Komplex **33** werden die inzwischen bekannten Veränderungen im Spektrum beobachtet. Die Abnahme der Absorbanz bei 375 nm und die Zunahme bei 500 nm ist enorm schnell. Die Ausbildung des Maximums um 500 nm ist noch deutlicher sichtbar, weil Komplex **33** deutlich schneller zum Zwischenprodukt reagiert. Auch die Folgereaktion in Form der Abnahme bei 500 nm ist deutlicher zu erkennen als zuvor. Gerade in den Scharen von 0.4 und 0.8 mol/L EVE erkennt man das Maximum sehr deutlich und der darauf folgende Abfall ist sehr gut zu erkennen. Bei 0,1 und 0,05 mol/L hingegen ist das Maximum schon sehr schwach ausgeprägt und der Abfall merklich kleiner.

Die Auswertung der Absorbanz-Zeit-Verläufe bei 500 nm liefert die Geschwindigkeitskonstanten beider Schritte für verschiedene Konzentrationen an EVE (siehe Tabelle 5.2).

**Tabelle 5.2:** Ergebnisse aus der kinetischen Auswertung der Absorbanz-Zeit-Verläufe bei 500nm. Der Fehler in den Werten beträgt 5-10 %.

| EVE [mol/L] | $k_{obs,dept}$ 500 nm [ $s^{-1}$ ] | $k_{obs,indept}$ 500 nm [ $s^{-1}$ ] | $k_{obs,dept}$ 375 nm [ $s^{-1}$ ] |
|-------------|------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| 0,8         | 0,1499                             | 0,024                                | 0,119                              |
| 0,4         | 0,08                               | 0,0306                               | 0,082                              |
| 0,3         | 0,056                              | 0,025                                | 0,056                              |
| 0,1         | 0,0167                             | 0,026                                | 0,025                              |
| 0,075       | 0,0143                             | 0,025                                | 0,020                              |
| 0,05        | 0,0066                             | -                                    | 0,014                              |
| 0,025       | 0,0017                             | -                                    | 0,00078                            |

Auch für den Grela-Komplex **33** erhält man 2 Geschwindigkeitskonstanten, von denen eine abhängig von der Konzentration ist und die andere unabhängig. Eine Auftragung der Daten aus Tabelle 5.2 ist in Abbildung 5.23 gezeigt.



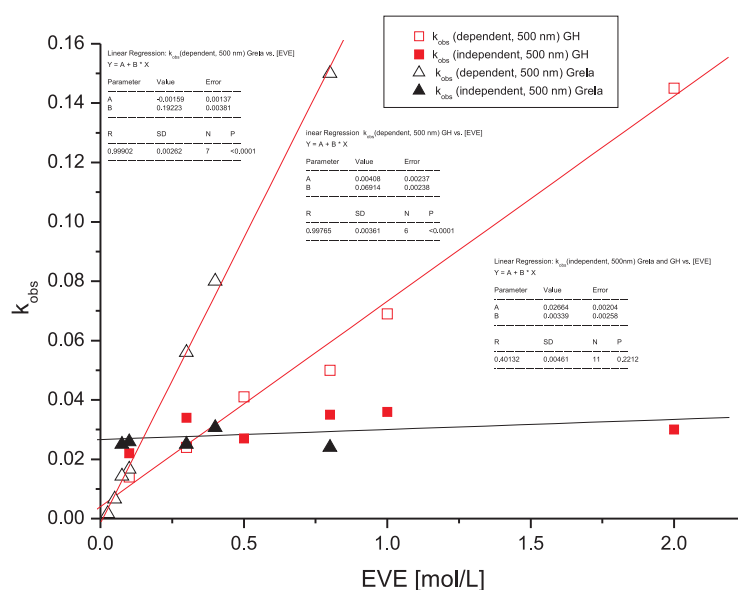
**Abbildung 5.23:** Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{obs}$  gegen die Konzentration an EVE.

Aus der Auftragung können die Geschwindigkeiten der beiden Reaktionsschritte über die Steigung bzw. den Achsenabschnitt der Anpassungsgerade bestimmt werden. Es ergibt sich damit ein  $k_1$  von  $0.192 \pm 0.0033 s^{-1} M^{-1}$  für den ersten Schritt. Die Geschwindigkeitskonstante für die substratunabhängige Folgereaktion lässt sich zu  $0.02645 \pm 0.00221 s^{-1}$  bestimmen. Im Grunde unterscheidet sich das Ergebnis nicht, von dem mit Komplex **14**. Allerdings ist der erste Schritt (schwarze Punkte) im Vergleich zum Grubbs-Hoveyda-Komplex **14** um Faktor 2.8 schneller. Im Vergleich zu den Messungen mit DEDAM ist die Initiierung mit EVE um Faktor 2.5 schneller.

Die substratunabhängige Folgereaktion ist in ihrer Geschwindigkeit vergleichbar schnell. Die unterschiedliche Struktur der beiden Komplexe im Benzylidenliganden hat offensichtlich keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Folgereaktion. Im Folgenden sollen die Ergebnisse aus den Messungen mit EVE als Substrat miteinander verglichen und interpretiert werden.

#### 5.2.4.3 Vergleich und Interpretation der Ergebnisse aus den UV-VIS-Messungen mit EVE

Im Vergleich der Messungen beider Komplexe ist die Initiierung des Grela-Komplex **33** um Faktor 2.8 schneller als die des Grubbs-Hoveyda-Komplex **14**. Viel interessanter ist jedoch, dass die Geschwindigkeiten der Folgereaktionen nahezu identisch sind. Daraus folgt, dass die Geschwindigkeit der Folgereaktion nicht durch die Beschaffenheit des Benzylidenliganden beeinflusst werden kann. Wahrscheinlich erscheint daher eine intramolekulare Umlagerung im Komplex selbst.

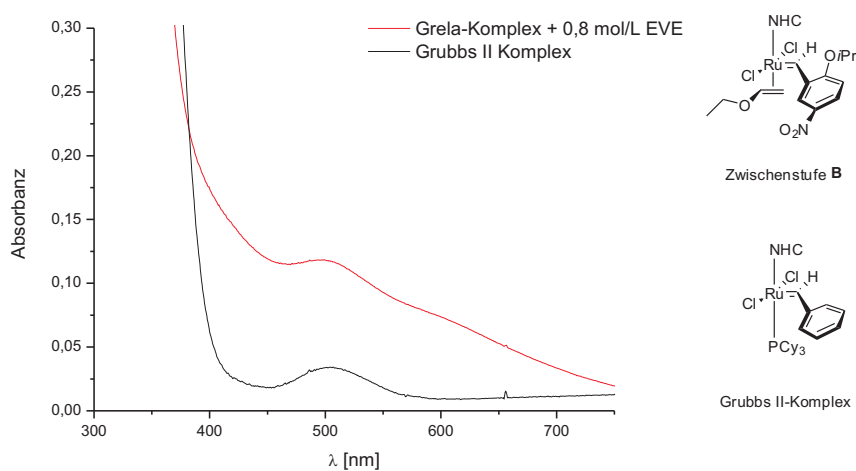


**Abbildung 5.24:** Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{obs}$  gegen die Konzentration an EVE für Grubbs-Hoveyda- und Grela-Komplex **14** und **33** im Vergleich.

Anhand der Messungen mit EVE konnte die Vermutung, dass eine Folgereaktion existiert, die eine Abnahme der Absorbanz bei 500 nm verursacht, bestätigt werden. Wie aus Abbildung 5.24 hervorgeht, kommt es sogar zu einem Wechsel im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Während bei Konzentrationen unter ca. 0,3 mol/L EVE der

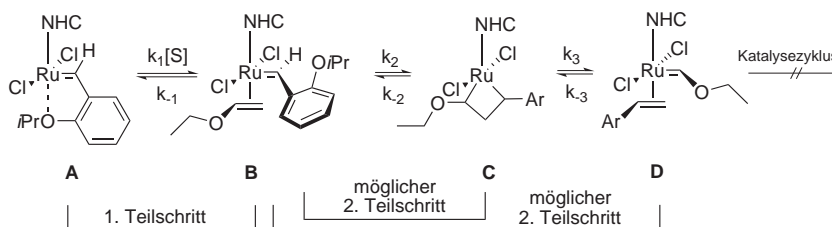
erste Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist, wird bei Konzentrationen oberhalb von 0,3 mol/L die Folgereaktion geschwindigkeitsbestimmend.

Die Absorbanz bei 500 nm wird vermutlich von der Zwischenstufe **B** verursacht. In den UV-VIS-Spektren des Grubbs I- und Grubbs II-Komplexes ist ebenfalls ein Maximum der Absorbanz bei 500 nm vorhanden (Abbildung 5.25). Bei beiden Komplexen ist das Carben im Vergleich zum Grubbs-Hoveyda-Komplex um 90° in die Ebene der Chlorid-Liganden gedreht.



**Abbildung 5.25:** Vergleich des UV-VIS-Spektrums eines Grubbs II-Komplexes mit dem Spektrum der Reaktion von Grela-Komplex **33** mit 0,8 mol/L EVE nach ca. 1 Minute Reaktionszeit.

Es lässt sich stark vermuten, dass der erste Schritt, wie bereits vorher vermutet, die Abspaltung der Sauerstoff-Koordination unter gleichzeitiger Bindung des Substrats darstellt. Dabei dreht das Carben um 90° in die Ebene der beiden Chlorid-Liganden und verursacht die Absorbanzzunahme bei 500 nm (Schema 5.8 A -> B).



**Schema 5.8:** Mechanismus der Initiierung mit möglicher Zuordnung des 2. Teilschritts.

Die Folgereaktion führt zu einer Abnahme der Absorbanz bei 500 nm. Allerdings ist eine Zuordnung des Reaktionsschrittes auf den Mechanismus schwierig. Es könnte sich sowohl um die Bildung des Metallacyclobutans **B** -> **C**, als auch um die komplette Reak-

---

tionsfolge von **B** nach **D** handeln. Eine Zuordnung auf Grundlage der spektroskopischen Daten aus den UV-VIS-Spektren ist leider nicht möglich.

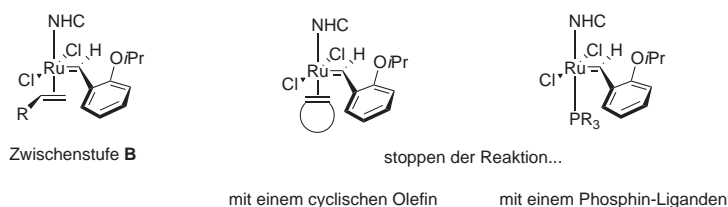
Arbeiten von *Piers* belegen, dass ein Komplex wie **C** als Zwischenstufe in der Metathesereaktion vorhanden ist. Durch NMR-Spektroskopie bei tiefen Temperaturen konnten unsubstituierte Ruthenacyclobutane nachgewiesen werden.<sup>100,101</sup>

Mit Hilfe einer DFT-Studie konnten *Chen* und *Adlhart* die Metallacyclobutan-Bildung bei Grubbs I-Komplexen als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt identifizieren.<sup>91</sup> Bei Grubbs II-Komplexen ist hingegen die Dissoziation des PCy<sub>3</sub> der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.<sup>63</sup> Offensichtlich ist dies in Grubbs-Hoveyda-Komplexen aber nicht der Fall. *Woo et al.* beschreiben, dass die Cycloaddition, die zur Bildung des Ruthenacyclobutans führt, nur eine sehr kleine Energiebarriere aufweist.<sup>102</sup> Man könnte also vermuten, dass der 2. Teilschritt die Bildung des Ruthenacyclobutans darstellt. Eine Zuordnung wäre allerdings nicht mehr als reine Spekulation.

### 5.2.5 Reaktionen mit Tricyclohexylphosphin - Identifikation der Zwischenstufe **B**

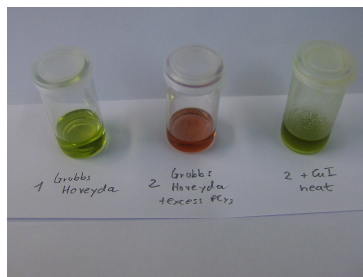
Im Folgenden soll der erste Teilschritt von **A** nach **B** genauer untersucht werden. Bisher wurde nur über den Vergleich mit UV-VIS-Spektren von Grubbs II-Komplexen argumentiert, dass es sich bei der Zwischenstufe **B** um einen Komplex mit einem um 90° gedrehten Carbenliganden handelt. Es soll aber ein deutlicherer Beweis gefunden werden.

Dazu sollte die Initiierung auf der Zwischenstufe **B** gestoppt werden. Dies ließe sich nur durch die Reaktion mit einem Substrat erreichen, das nicht in der Lage ist, ein Metallacyclobutan mit dem Ruthenium-Komplex zu bilden. In Frage kommen also beispielsweise cyclische Olefine, die möglicherweise nur zur  $\pi$ -Koordination der Doppelbindung führen, oder aber Phosphine, die stärker an das Ruthenium koordinieren, als der Ether-Sauerstoff im Grubbs-Hoveyda-Komplex (siehe Abbildung 5.26).



**Abbildung 5.26:** Zwischenstufe **B** und zwei Möglichkeiten zum Stoppen der Reaktion auf dieser Stufe.

Um herauszufinden, welches Substrat am besten geeignet sein könnte, wurden unter anderem Cyclohexen, sowie Triphenylphosphin und Tricyclohexylphosphin getestet. Nachdem mit Cyclohexen und Triphenylphosphin keine sichtbare Änderung eingetreten war, zeigte sich schließlich bei der Reaktion des Grubbs-Hoveyda-Komplex **14** mit einem Überschuss an Tricyclohexylphosphin ein rascher Farbwechsel von grün zu tiefrot.



**Abbildung 5.27:** Beobachtung des Farbwechsels bei der Reaktion des Grubbs-Hoveyda-Komplex **14** mit  $\text{PCy}_3$  (mitte) und  $\text{CuI}$  (rechts).

Die anfängliche grüne Farbe ist typisch für einen Grubbs-Hoveyda-Komplex. Die tiefrote Farbe ist die typische Farbe einer Grubbs II-Lösung. Gibt man zu dieser Mischung Kup-

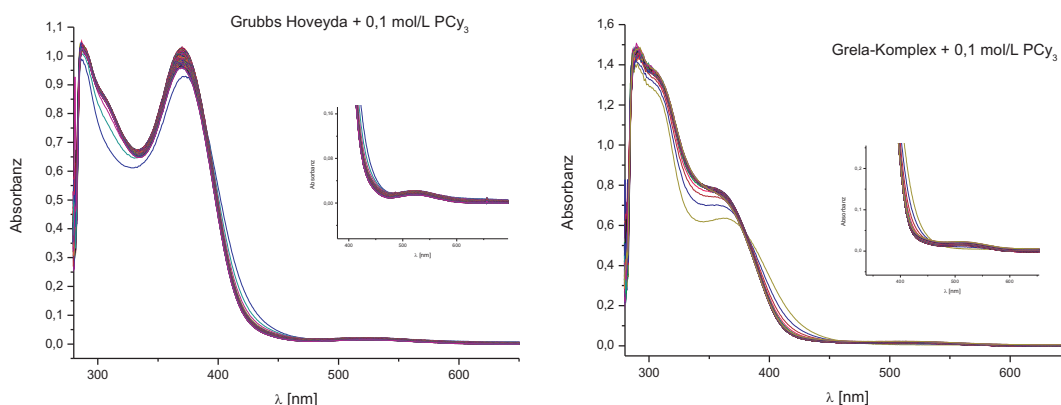
fer(I)iodid als Phosphinfänger hinzu und erwärmt die Lösung leicht, so bildet sich die grüne Farbe zurück.

Nur aufgrund der Farbänderung lässt sich vermuten, dass bei der Reaktion mit  $\text{PCy}_3$  zunächst eine „Grubbs II ähnliche“ Zwischenstufe entsteht. Wahrscheinlich klappt der Benzylidenligand tatsächlich um  $90^\circ$  in die Ebene der Chlorid-Liganden und die freie Koordinationsstelle wird vom Phosphin besetzt. Entfernt man das Phosphin durch Zugabe von  $\text{CuI}$ , so klappt der Benzylidenligand zurück und bildet über die Sauerstoff-Ruthenium-Koordination den Grubbs-Hoveyda-Komplex zurück.

Zur Untersuchung dieser zunächst nur qualitativen Beobachtung wurde die Reaktion mittels UV-VIS-Spektroskopie verfolgt.

#### 5.2.5.1 UV-VIS-Messungen am Grubbs-Hoveyda- und Grela-Komplex mit $\text{PCy}_3$

Messungen mit  $\text{PCy}_3$  wurden analog zu den Messungen mit DEDAM und Ethylvinylether, sowohl mit dem Grubbs-Hoveyda-Komplex **14** als auch mit dem Grela-Komplex **33** durchgeführt. Die Konzentration an  $\text{PCy}_3$  wurde jedoch auf Grund der moderaten Löslichkeit in Toluol nur im Bereich von 0,025 - 0,1 mol/L variiert. Die Aufnahme der UV-VIS-Spektrenscharen bei  $40^\circ\text{C}$  zeigte, dass die Änderungen im Spektrum nicht so groß sind wie mit DEDAM oder Ethylvinylether. In Abbildung 5.28 ist je eine Spektrenschar für den Grela-Komplex **33** und den Grubbs-Hoveyda-Komplex **14** gezeigt (alle Spektrenscharen sind im Anhang zu finden).

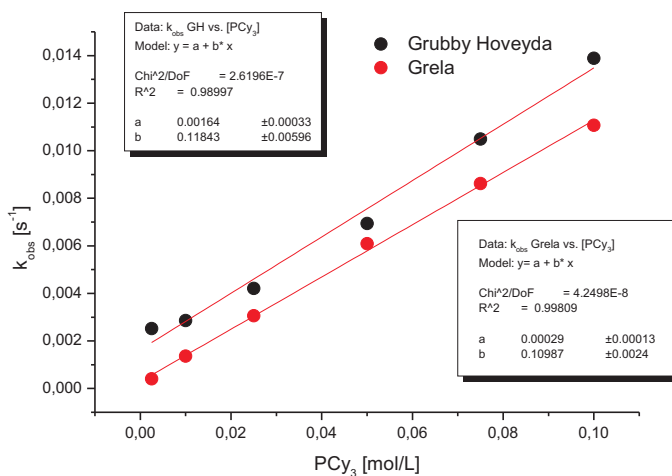


**Abbildung 5.28:** UV-VIS-Spektrenscharen für die Reaktionen von Grubbs-Hoveyda-Komplex **14** bzw. Grela-Komplex **33** mit 0,1 mol/L  $\text{PCy}_3$  ( $\Delta t = 1$  Min).

Das bekannte Maximum bei 375 nm der Grubbs-Hoveyda-Komplexe verschiebt sich bei beiden Komplexen um ca. 3-4 nm zu kleinerer Wellenlänge. Eine größere Veränderung im Spektrum ist bei ca. 325 bzw. 350 nm zu beobachten. Dort steigt die Absorbanz im



Laufe des Experiments langsam an. Interessant ist weiterhin die Änderung um 500 nm. Dort wächst ein kleines Maximum heraus, welches schon aus vorherigen Messungen bekannt ist. Offensichtlich gelingt es in der Tat, die Reaktion auf der Zwischenstufe **B** zu stoppen. Eine Auswertung der Daten gelang am besten bei 325 nm bzw. 350 nm. Dort wurden die Absorbanz-Zeit-Verläufe mit einer Exponentialfunktion angepasst und daraus die entsprechenden  $k_{obs}$  - Werte für jede Konzentration an PCy<sub>3</sub> bestimmt. Die gefundenen Geschwindigkeitskonstanten und deren Auftragung gegen die Konzentration an PCy<sub>3</sub> für beide Komplexe ist in Abbildung 5.29 dargestellt.



| PCy <sub>3</sub> [mol/L] | $k_{obs}$ (Grela) [s <sup>-1</sup> · 10 <sup>-3</sup> ] | $k_{obs}$ (Grubbs-Hoveyda) [s <sup>-1</sup> · 10 <sup>-3</sup> ] |
|--------------------------|---|--|
| 0,0025                   | 0,41  | 2,52   |
| 0,01                     | 1,36  | 2,86   |
| 0,025                    | 3,06  | 4,21   |
| 0,05                     | 6,09  | 6,94   |
| 0,075                    | 8,62  | 10,49  |
| 0,1                      | 11,07   | 13,89  |

**Abbildung 5.29:** Oben: Auftragsungen der  $k_{obs}$ -Werte gegen die Konzentration an PCy<sub>3</sub>.  
 Unten:  $k_{obs}$ -Werte aus der Auswertung der Absorbanz-Zeit-Verläufe für verschiedene Konzentrationen an PCy<sub>3</sub> (Fehler liegen im Bereich von 5-10%).

In beiden Fällen nimmt die Geschwindigkeit linear mit der Konzentration an PCy<sub>3</sub> zu. Interessant ist vor allem, dass die beiden linearen Ausgleichsgeraden parallel verlaufen. Aus der Steigung der Geraden ergeben sich die beiden Geschwindigkeitskonstanten:

$$k_{1,GH} = 0,118 \pm 0,006 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$$

$$k_{1,Grela} = 0,1098 \pm 0,0024 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$$

Die Geschwindigkeit der Reaktion mit PCy<sub>3</sub> ist für beide Komplexe nahezu identisch. Es gibt offenbar keinen Einfluß der Beschaffenheit des Benzylidenliganden auf die Ge-

---

schwindigkeit. In Experimenten mit DEDAM und Ethylvinylether war ein Unterschied von ca. Faktor 3 in der Geschwindigkeit der Initiierung der beiden Komplexe zu beobachten. Daraus wurde gefolgert, dass es sich um einen assoziativen Mechanismus handeln muss. Folglich muss die Reaktion mit PCy<sub>3</sub> einen dissoziativen Charakter besitzen.

Es lässt sich vermuten, dass durch die große Raumausfüllung des PCy<sub>3</sub> im Vergleich zu DEDAM und EVE ein assoziativer Mechanismus nicht realisierbar ist. Aus diesem Grund muss zunächst die Sauerstoff-Ruthenium-Koordination gelöst werden, bevor das Phosphin am Ruthenium koordinieren kann. Der Benzylidenligand hat somit keinen messbaren Einfluss auf die Geschwindigkeit, weil er bereits sehr früh in der Reaktion die Koordination am Ruthenium verloren hat. Man spricht in diesem Fall von einem Interchange-Mechanismus mit dissoziativem Charakter.

Beim Auswerten der Auftragung von  $k_{obs}$  gegen die Konzentration an PCy<sub>3</sub> fällt weiterhin auf, dass zumindest die Ausgleichsgerade für den Grubbs-Hoveyda-Komplex einen Achsenabschnitt aufweist. Das Auftreten eines Achsenabschnittes in dieser Auftragung bedeutet, dass eine Rückreaktion vorhanden ist und es sich somit um eine Gleichgewichtsreaktion handelt. Die Steigung der Geraden ist die Geschwindigkeit der Hinreaktion und der Achsenabschnitt die Geschwindigkeit der Rückreaktion. Aus beiden zusammen lässt sich eine Gleichgewichtskonstante für die Reaktion bestimmen. Damit ergibt sich für den Grubbs-Hoveyda-Komplex:

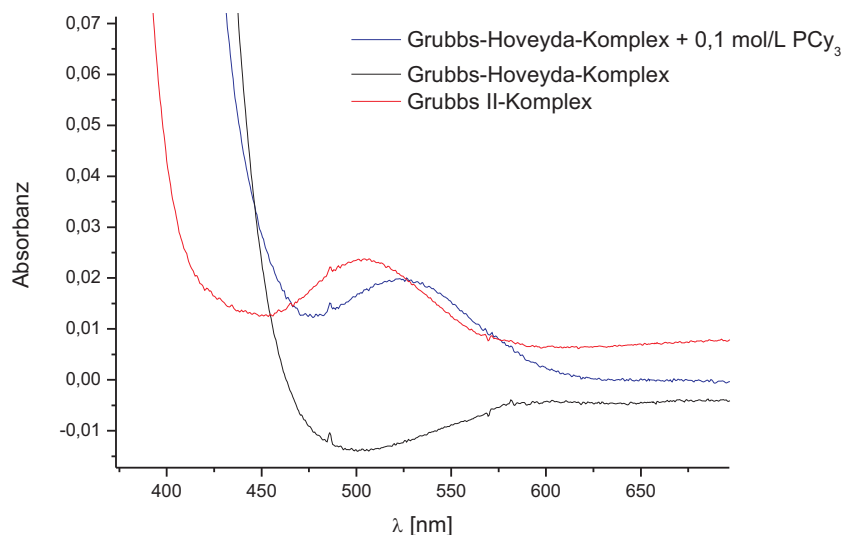
$$K_{GH} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{0,118}{0,00164} = 72 \pm 15 \text{ M}^{-1}$$

und für den Grela-Komplex:

$$K_{Grela} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{0,1098}{0,00029} = 380 \pm 170 \text{ M}^{-1}$$

Beim Grubbs-Hoveyda-Komplex liegt das Gleichgewicht weiter auf der Seite der Edukte als beim Grela-Komplex. Während der Reaktion wird die Sauerstoff-Ruthenium-Koordination gelöst und die freie Koordinationstelle von PCy<sub>3</sub> eingenommen. Der Benzylidenligand ist allerdings noch über das Carben mit dem Ruthenium verbunden. Es kann also zu einer Rückreaktion in Form von Verdrängung des Phosphinliganden durch den Ethersauerstoff im Isopropoxyether des Liganden kommen. Die Tendenz zur Rückreaktion sollte mit steigender Nucleophilie des Sauerstoffes ansteigen. Daraus wird deutlich, dass die Rückreaktion mit dem Grela-Komplex schlechter abläuft, weil die Nitro-Gruppe den Sauerstoff elektronenärmer macht. Eine Rückkoordination ist damit unwahrscheinlicher. Dieses Ergebnis erklärt auf eine andere Art, warum der Grela-Komplex in der Katalyse deutlich schneller initiiert. Ist die Sauerstoff-Ruthenium-Koordination durch

Aktivierung mit Substrat einmal verloren, reagiert der Komplex über Metallacyclobutan-Bildung schnell weiter. Die Rückreaktion ist durch den elektronenarmen Sauerstoff stark verlangsamt. Im Grubbs-Hoveyda-Komplex hingegen kann die Zwischenstufe **B** einfacher zum Präkatalysator zurückreagieren und die Initiierung des Komplexes verläuft dadurch langsamer.



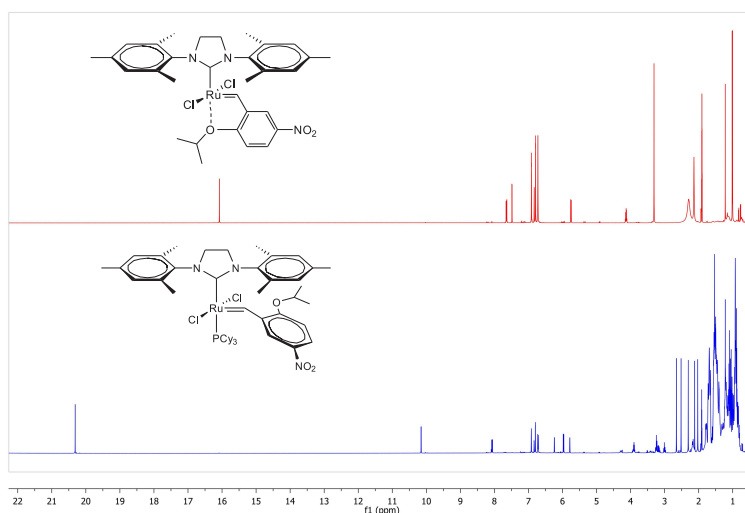
**Abbildung 5.30:** Vergleich des UV-VIS-Spektrums eines Grubbs II-Komplexes mit dem Spektrum der Reaktion von Grubbs-Hoveyda-Komplex **14** mit 0,1 mol/L PCy<sub>3</sub> nach ca. 30 Minute Reaktionszeit und dem Spektrum des Grubbs-Hoveyda-Komplex **14**

Vergleicht man das UV-VIS-Spektrum eines Grubbs II-Komplexes mit einem Spektrum aus der Reaktion von Grubbs-Hoveyda-Komplex mit PCy<sub>3</sub> im Bereich um 500 nm (Abbildung 5.30), so wird deutlich, dass die Spektren sich sehr ähnlich sind. Die UV-VIS-Ergebnisse deuten also stark darauf hin, dass in der Tat eine Grubbs-II ähnliche Struktur während der Initiierung von Grubbs-Hoveyda-Komplexen durchlaufen wird.

Der endgültige Beweis dieser Zwischenstufe soll im Folgenden per NMR-Spektroskopie erbracht werden.

### 5.2.5.2 NMR-Spektroskopie

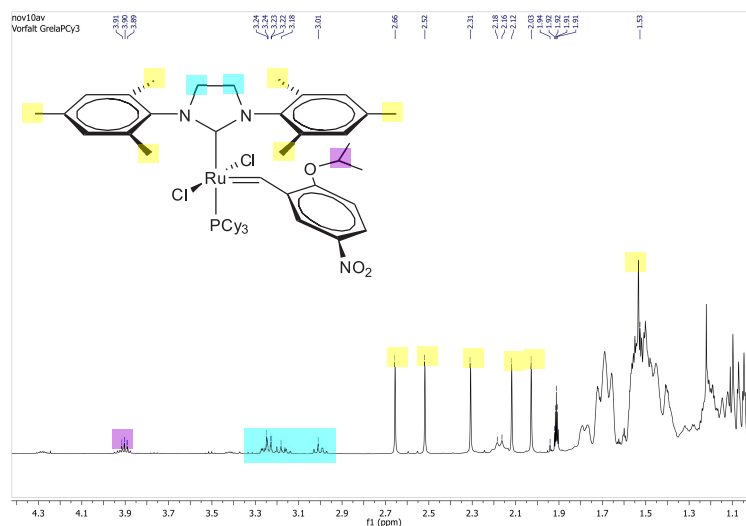
Eine Isolierung des Produktes aus der Reaktion von Grubbs-Hoveyda-Komplex **14** oder Grela-Komplex **33** mit  $\text{PCy}_3$  gelang leider nicht. Das Entfernen des Lösungsmittels führt zur Zersetzung des Komplexes. Daher sollte die Reaktion per NMR-Spektroskopie mit einem Überschuss an  $\text{PCy}_3$  verfolgt werden. Dazu wurde der Grela-Komplex in Toluol  $d_8$  vorgelegt und mit soviel  $\text{PCy}_3$  versetzt, dass die Reaktion mindestens zu 99.5% auf Seite des „Grubbs-II-ähnlichen“ Produktes liegt (0,3 mol/L). Die Mischung wurde für ca. eine Stunde bei 40°C temperiert, um die Einstellung des Gleichgewichtes sicherzustellen. Daraufhin wurden  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ -, COSY-, HSQC-, NOESY-NMR-Spektren aufgenommen. In Abbildung 5.31 ist ein Vergleich der  $^1\text{H}$  NMR-Spektren des Grela-Komplex **33** mit der Reaktionsmischung mit überschüssigem  $\text{PCy}_3$  gezeigt.



**Abbildung 5.31:** Vergleich der  $^1\text{H}$  NMR-Spektren des Grela-Komplex **33** und der Reaktion des Grela-Komplexes mit  $\text{PCy}_3$

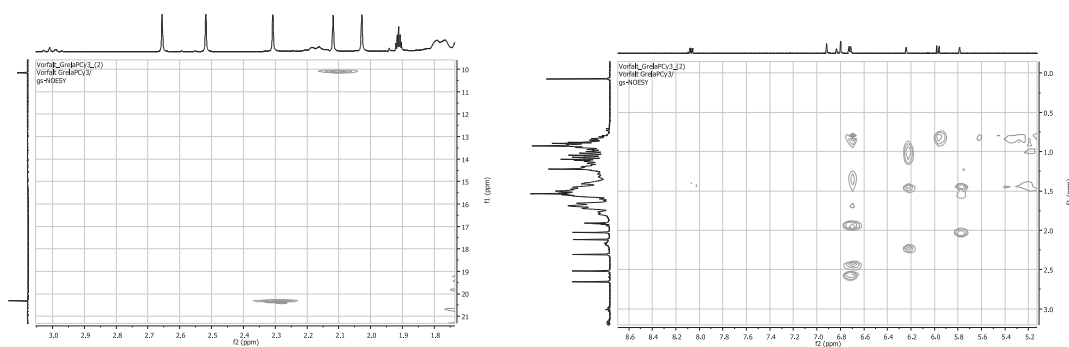
Ein charakteristisches Signal für Grubbs-Hoveyda-Komplexe im  $^1\text{H}$  NMR ist die Resonanz des Benzyliden-Protons, welche bei ca. 16,5 ppm beobachtet wird. Im Spektrum der Mischung ist keine Resonanz bei 16,5 ppm zu finden. Dafür gibt es ein Singulett bei 20,3 ppm. Dies passt erstaunlich gut zu der Resonanz eines Benzyliden-Protons in Grubbs II-Komplexen von 19.8 ppm. Im Bereich von 0-2 ppm sind die Resonanzen des Komplexes von Signalen des  $\text{PCy}_3$  überlagert. Allerdings erkennt man sechs Methylgruppen-Signale (Abbildung 5.32). In einem Grubbs-Hoveyda-Komplex sind durch die Symmetrie des Systems in der Regel nur drei Resonanzen zu beobachten. Auch die Protonen des NHC-Backbone zeigen normalerweise nur ein Singulett. Im Spektrum der Mischung sind hier mehrere Multipletts zu erkennen. Scheinbar liegt im

„Grubbs II-ähnlichen“ Produkt eine Rotationsbehinderung vor, die einen Symmetrieverlust hervorruft und somit zu deutlich mehr verschiedenen Resonanzen führt.



**Abbildung 5.32:** Vergrößerung des  $^1\text{H}$  NMR-Spektrums. Farblich markiert sind die  $\text{CH}_3$ -Gruppen des aromatischen Systems des NHCs (gelb), die  $\text{CH}_2$ -Protonen des NHCs (blau) und das Proton der Isopropoxygruppe (pink).

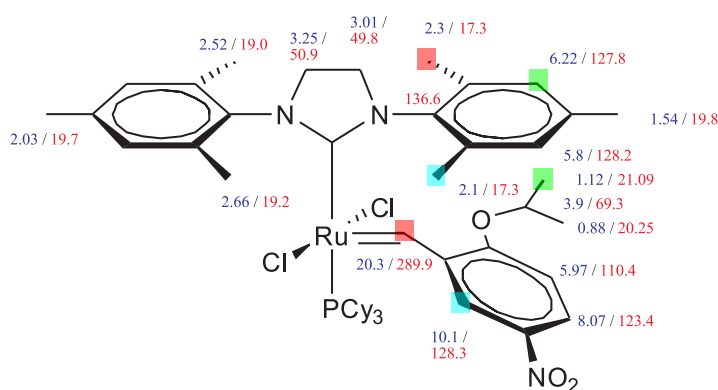
Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum bietet bereits einige Beweise für die Rotation des Benzyliden in die Ebene der Chloridliganden. Der wichtigste Beweis ist allerdings im NOESY-Spektrum zu finden. Ein NOESY-Spektrum korreliert  $^1\text{H}$  NMR-Resonanzen von Protonen miteinander, die räumlich sehr nah beisammen liegen. In Abbildung 5.33 sind Ausschnitte des NOESY Spektrums für die Reaktionsmischung gezeigt (das komplette Spektrum ist im Anhang zu finden).



**Abbildung 5.33:** Ausschnitte aus dem NOESY-Spektrum. **Rechts:** Kreuzsignale der Methylgruppen mit dem aromatischen System des Benzyliden. **Links:** Kreuzsignale des Benzylidenprotons mit einer Methylgruppe des Mesityls im NHC.

Ein Kreuzsignal der Methylgruppe bei 2.3 ppm mit der Resonanz des Benzyldenprotons bei 20.3 ppm beweist eindeutig, dass die beiden aromatischen Systeme im Komplex räumlich sehr nah beisammen sind.

Diese räumliche Nähe ist nur möglich, wenn das Benzylden um 90° parallel zum aromatischen Mesitylring im NHC gedreht ist. Weitere Kreuzsignale der Isopropylprotonen bei 1.12 ppm mit den aromatischen Protonen des NHC bei 6.22 ppm belegen, dass die beiden aromatischen Systeme nahezu parallel angeordnet sind. Selbst im  $^{31}\text{P}$  NMR lässt sich eine Resonanz von 29.4 ppm finden, die typisch für einen Grubbs II-Komplex ist.

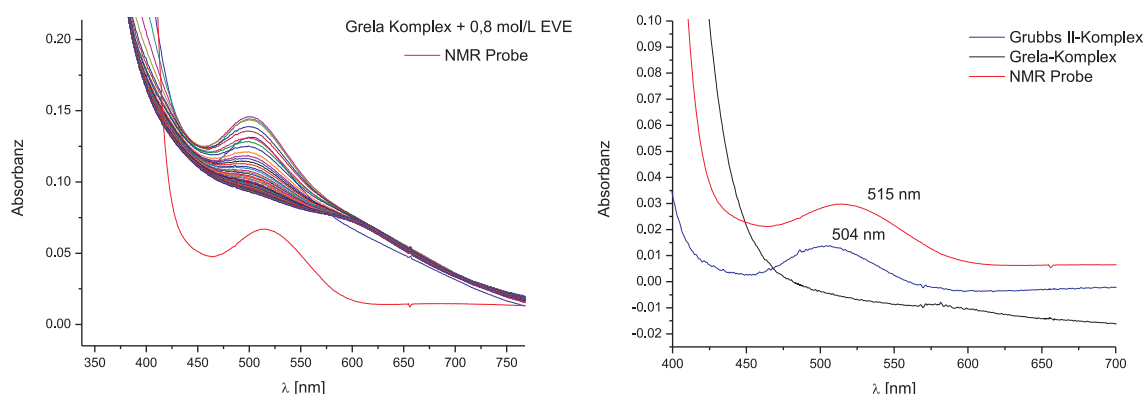


**Abbildung 5.34:** Grubbs II-Grela-Komplex mit den zugeordneten  $^1\text{H}$ - (blau) und  $^{13}\text{C}$ - (rot) - NMR-Resonanzen und den NOEs (farbig markiert).

In Abbildung 5.34 sind nochmals alle Resonanzen, die über die aufgenommenen NMR-Spektren zugeordnet werden konnten, dargestellt. Durch die Überlagerung der Alkylsignale mit PCy<sub>3</sub> Resonanzen ist eine Zuordnung in diesem Bereich schwierig und kann nur über Korrelationsspektren vorgenommen werden. Aus diesem Grund sind aromatische Kohlenstoffe ohne Proton nicht zuzuordnen, weil sie kein Kreuzsignal im Korrelationsspektrum aufweisen. Es konnten aber dennoch fast alle Resonanzen zu ihren chemischen Positionen zugeordnet werden. Die beobachteten NOE sind nochmals farbig markiert. Die gleichen NMR-Messungen wurden analog mit dem Grubbs-Hoveyda-Komplex **14** durchgeführt. Die Analyse der NMR-Spektren führt zum gleichen Ergebnis wie bei Verwendung des Grela-Komplexes.

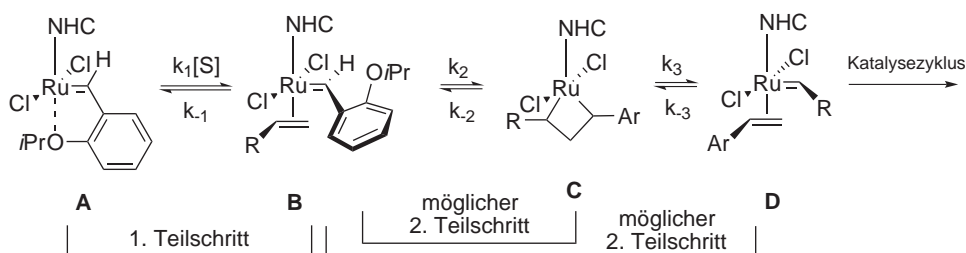
Die Ergebnisse aus der Analyse der NMR-Spektren belegen, dass ein Komplex mit der Struktur der postulierten Zwischenstufe **B** tatsächlich existiert. Allerdings ist zu erwähnen, dass über die NMR-Analyse ein „Grubbs II-ähnlicher“-Komplex mit Phosphinligand untersucht wurde. In der realen Initiierung wäre anstelle des Phosphins eine Doppelbindung des Substrats koordiniert. Diese Zwischenstufe lässt sich aber leider nicht isolieren, weil sie sofort weiterreagiert. Daher dient die Zwischenstufe mit PCy<sub>3</sub> als Ligand als gute Modellverbindung für die Zwischenstufe **B**.

Um den direkten Vergleich der NMR-Daten bei Reaktion mit  $\text{PCy}_3$  und der Initiierung mit olefinischem Substrat herzustellen, wurde eine kleine Menge der NMR-Probe mit Toluol verdünnt und mittels UV-VIS-Spektroskopie untersucht. Das so erhaltene Spektrum lässt sich mit den vorherigen UV-VIS-Messungen des Grela-Komplex **33** mit EVE oder aber mit dem Spektrum des Grela-Komplex **33** und Grubbs II-Komplex **13** vergleichen. Diese Vergleiche sind in Abbildung 5.35 dargestellt.



**Abbildung 5.35:** Vergleich des UV-Spektrums der NMR-Probe mit der Spektrenschär der Reaktion von Grela-Komplex mit 0,8 mol/L EVE (links) oder den Spektren von Grubbs II- bzw. Grela-Komplex.

Auch im Spektrum der NMR-Probe ist das Maximum der Absorbanz um 500 nm vorhanden und stimmt sehr gut, sowohl mit dem des Grubbs II-Komplex, als auch den UV-VIS-Messungen mit Ethylvinylether überein. Die Abweichung des Maximums von ca. 10 nm ist vermutlich auf die Substitution mit der Nitro-Gruppe und dem Isopropoxyether am Benzyliden des Grela-Komplexes im Vergleich zum Grubbs II-Komplex zurückzuführen. Aus diesem Vergleich folgt, dass die Zwischenstufe **B** (Schema 5.9) tatsächlich in der Initiierung des Katalysators durchlaufen wird und eine sehr ähnliche Struktur wie der dargestellte Phosphinkomplex aufweist.



**Schema 5.9:** Vorgeschlagener Mechanismus für die Initiierung eines Grubbs-Hoveyda-Komplexes aus Kapitel 5.2.2.

---

Mit Hilfe der Reaktion der Grubbs-Hoveyda-Komplexe **14** und **33** mit PCy<sub>3</sub> ließ sich die Initiierung des Katalysators nach ihrem ersten Teilschritt abfangen. Das System konnte NMR-spektroskopisch analysiert werden und eine Zuordnung des ersten Teilschrittes von **A** nach **B** scheint im Zusammenhang mit den UV-VIS-Messungen ohne Zweifel richtig zu sein.



---

## 6 Zusammenfassung

---

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Olefinmetathese-Reaktionen im Hinblick auf zwei Fragestellungen untersucht:

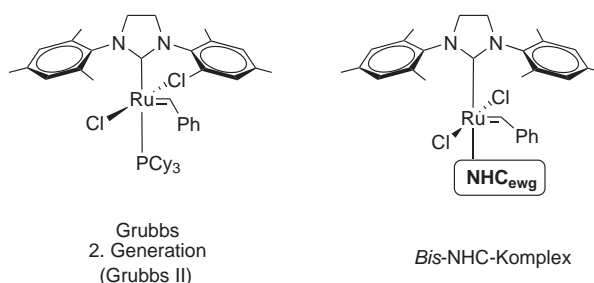
- Die Herstellung eines neuartigen *Bis*-NHC-Komplexes auf Basis elektronenarmer NHC-Liganden und dessen Verwendung in der Ringschlussmetathese (RCM).
- Die Untersuchung des Mechanismus der Ringschlussmetathese unter Verwendung von Grubbs-Hoveyda-Komplexen mittels *in situ* UV-VIS- und Fluoreszenz-Spektroskopie.

---

### 6.1 Herstellung eines neuartigen *Bis*-NHC-Komplexes

---

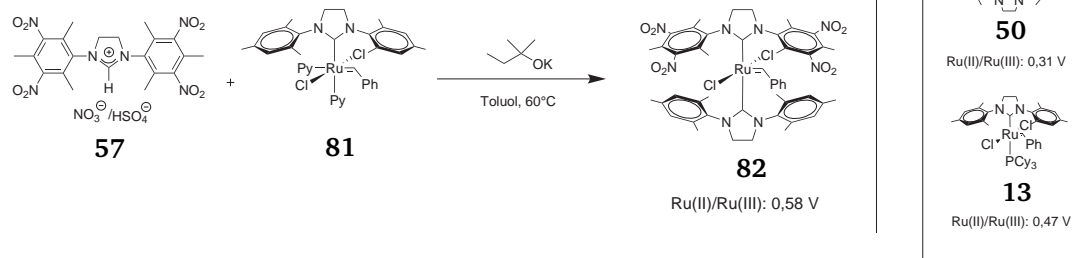
Die Darstellung eines *Bis*-NHC-Komplexes mit einem  $\text{NHC}_{\text{ewg}}$ -Liganden ( $\text{NHC}_{\text{ewg}}$  = mit elektronenziehenden Gruppen substituiertes NHC), der ein vergleichbares Donorvermögen wie das Phosphin  $\text{PCy}_3$  aufweist, schien im Hinblick auf die katalytische Aktivität eines solchen Komplexes in der RCM ein interessantes Ziel zu sein (Abbildung 6.1).



**Abbildung 6.1:** Ähnlichkeit eines Grubbs II-Komplexes mit einem neuartigen *Bis*-NHC-Komplex mit  $\text{NHC}_{\text{ewg}}$ .

Mit der Nitrierung des aromatischen Systems in einem Mesityl-Imidazoliniumsalz konnte das vierfach nitrierte, elektronenarme Imidazoliniumsalz **57** dargestellt werden (Schema 6.1). Das verringerte Donorvermögen des NHC-Liganden wurde über die Bestimmung des Redoxpotentials ( $\text{Ir(I)}/\text{Ir(II)}$ ) am  $\text{IrCl}(\text{NHC})\text{cod}$ -Komplex von 1041 mV bzw. den, aus der IR-Spektroskopie am  $\text{IrCl}(\text{NHC})(\text{CO})_2$ -Komplex bestimmten, TEP-Wert von  $2062.1\text{ cm}^{-1}$  bestätigt.

Es gelang anschließend mit Hilfe des neuartigen Imidazoliniumsalzes **57** einen *Bis*-NHC-Komplex darzustellen (Schema 6.1). Die Einführung des Liganden wurde über die Reaktion des Pyridin-Komplex **81** mit dem Imidazoliniumsalz **57** mit Kalium-Amylat als Base



**Schema 6.1:** Darstellung des *Bis*-NHC-Komplex **82** und Vergleich der Redoxpotentiale am Ruthenium mit Komplex **50** von Herrmann und dem Grubbs II-Komplex **13**.

durchgeführt. Das gemessene Redoxpotential (Ru(II)/Ru(III)) von Komplex **82** belegt, dass es sich um einen relativ elektronenarmen Komplex handelt (Schema 6.1).

Der neue Komplex **82** zeigte vor allem in der Ringschlussmetathese sterisch anspruchsvoller Substrate eine hohe Aktivität. Unter Katalyse mit Komplex **82** konnte eine Vielzahl von Substraten (Tabelle 6.1) mit nur 0,5 mol% Katalysator bei  $80^\circ\text{C}$  in Toluol während 3 Stunden Reaktionszeit quantitativ umgesetzt werden. Es stellte sich dabei heraus, dass Komplex **82** besonders temperaturstabil ist und die Initiierung des Präkatalysators mit Substrat sehr langsam abläuft.

**Tabelle 6.1:** RCM verschiedener Substrate in Toluol bei  $80^\circ\text{C}$  nach 3 Stunden Reaktionszeit.

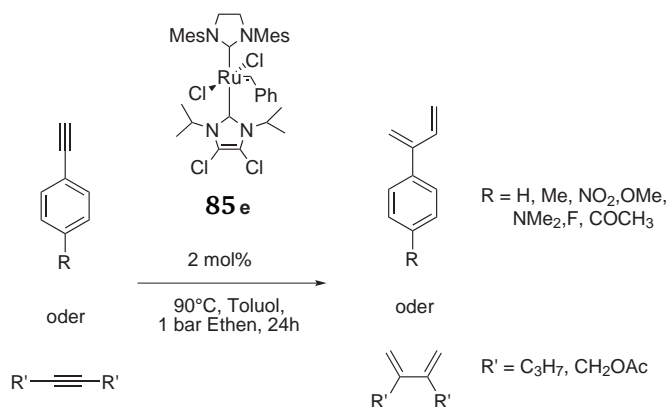
| Eintrag | Metathese Reaktion | Katalysator Beladung [mol%]           | <b>82</b>                   | Eintrag | Metathese Reaktion | Katalysator Beladung [mol%] | <b>82</b>                 |
|---------|--------------------|---------------------------------------|-----------------------------|---------|--------------------|-----------------------------|---------------------------|
| 1       |                    | 0.1                                   | 99%                         | 7       |                    | 0.5<br>2.5                  | 98%<br>-                  |
| 2       |                    | 0.1                                   | 99%                         | 8       |                    | 0.5                         | 80%                       |
| 3       |                    | 0.1<br>0.25<br>0.5                    | 99%<br>99%<br>99% (>95%)    | 9       |                    | 0.25<br>0.5<br>2.5          | 64%<br>99%<br>-           |
| 4       |                    | 0.5<br>0.5 <sup>a</sup><br>1.0<br>2.5 | 48%<br>65%<br>78%(75%)<br>- | 10      |                    | 0.5<br>1.0<br>0.5<br>2.5    | 60%<br>87%<br>7% (-)<br>- |
| 5       |                    | 0.5<br>0.5                            | 98% (>95%)<br>3% (-)        | 11      |                    | 0.25<br>0.5                 | 99% (>95%)<br>99%         |
| 6       |                    | 0.5                                   | 26% (>20%)                  |         |                    |                             |                           |

a: Portionsweise Zugabe je 0,1 mol%

Die Darstellung von *Bis*-NHC-Komplex **82** schaffte die Grundlage für die Entwicklung einer neuen Generation von *Bis*-NHC-Komplexen. Volodymyr Sashuk<sup>80</sup> aus der Arbeitsgruppe Plenio gelang es bereits wenig später, auf Basis elektronenarmer NHC-Liganden

eine Vielzahl von *Bis*-NHC-Komplexen darzustellen, die ebenfalls eine hohe Aktivität in der RCM zeigten.

In der vorliegenden Arbeit wurde diese neue Generation von *Bis*-NHC-Komplexen weiterhin erfolgreich als Katalysator in der Enin-Metathese eingesetzt.



**Schema 6.2:** Kreuz-Enin-Metathese mit verschiedenen terminalen und internen Alkinen unter 1 bar Ethendruck.

Die Bildung von 1,3 Dienen über die Reaktion von internen oder terminalen Alkinen mit Ethen ist für die organische Synthese sehr wertvoll, weil die Produkte als Substrate in der Diels-Alder-Reaktion verwendet werden können. Die Katalyse wurde mit nur 2 mol% Katalysator bei 90°C in Toluol unter 1 bar Ethenatmosphäre durchgeführt. Mit Komplex **85e** ließ sich so für einige interne und terminale Alkine quantitativer Umsatz erzielen (Schema 6.2).

In der vorliegenden Arbeit wurde mit der Katalyse von Standard-Testsubstraten gezeigt, dass die neue Klasse von *Bis*-NHC-Komplexen sehr effiziente und aktive Katalysatoren sowohl in der Ringschlussmetathese als auch in der Kreuz-Enin-Metathese darstellt. Im Besonderen stellt die Verminderung der Katalysatorbeladung von 5 mol% auf 0,1 - 0,5 mol% bei sterisch belasteten Substraten eine enorme Verbesserung im Vergleich zu bestehenden Systemen dar.

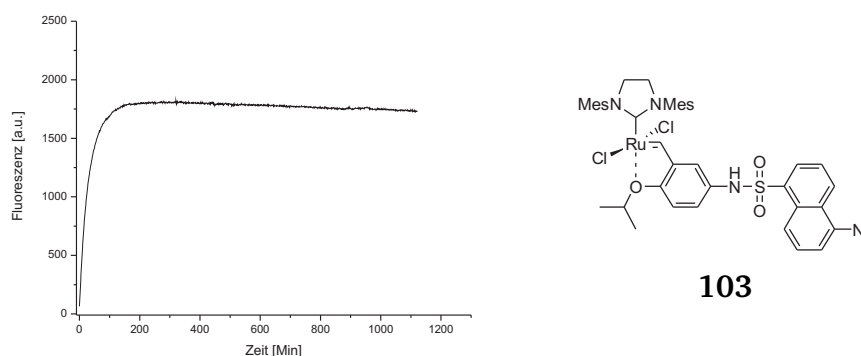
## 6.2 Untersuchung des Mechanismus der RCM-Reaktion mittels *in situ* UV-VIS- und Fluoreszenz-Spektroskopie

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung des Mechanismus der RCM von Standard-Testsubstraten unter Verwendung von Grubbs-Hoveyda-Komplexen mittels UV-VIS- und Fluoreszenzspektroskopie.

Die Verfolgung des Reaktionsverlaufs in der RCM mittels Fluoreszenzspektroskopie wurde zur Untersuchung des „Release/Return“-Mechanismus von Grubbs-Hoveyda-

Komplexen herangezogen. Die UV-VIS-Spektroskopie während der RCM hingegen wurde zur Identifizierung von Zwischenstufen in der Initiierung eines Grubbs-Hoveyda-Komplexes benutzt. Weiterhin wurde mit der Auswertung der UV-VIS-Daten die Kinetik der Aktivierung des Präkatalysators bestimmt.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte ein Grubbs-Hoveyda-Komplex mit einer Fluoreszenzmarkierung im Styrol-Teil des Komplexes dargestellt werden. Der mit dem Fluoreszenzfarbstoff Dansyl markierte Komplex **103** (Abbildung 6.2) zeigt fast keine Fluoreszenz, diese wird über das Ruthenium nahezu vollständig gelöscht.



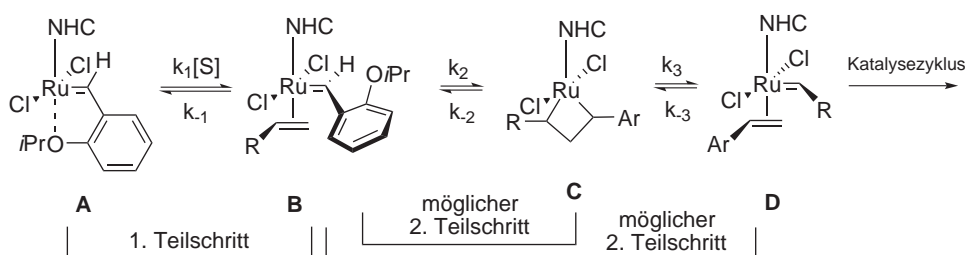
**Abbildung 6.2:** **Links:** Fluoreszenz-Zeit-Verlauf (Anregung: 350 nm, Emission: 500nm) für die Reaktion von Komplex **103** (0,2 mol%) mit 0,026 mol/L DEDAM. **Rechts:** Grubbs-Hoveyda-Komplex mit Fluoreszenzfarbstoff Dansyl markiert.

Während der Katalyse war ein Anstieg der Fluoreszenz zu beobachten. Eine Abnahme nach beendeter Reaktion, die auf den „Return“ des Liganden hindeutet, ließ sich allerdings nicht feststellen. Messungen bei verschiedenen Konzentrationen an Diethyldiallylmalonat (DEDAM) zeigten jedoch, dass die Geschwindigkeit der Fluoreszenzzunahme linear von der Konzentration des Substrates abhängt. Selbst unter Verwendung verschiedener Substrate und extrem langer Messzeit konnte kein nennenswerter Rückgang der Fluoreszenz beobachtet werden.

Ein „Return“ des Liganden, der den Präkatalysator nach beendeter Katalyse regeneriert, wurde in keiner der durchgeführten Ringschlussmetathesen beobachtet.

Aus den Ergebnissen der Untersuchungen per UV-VIS-Spektroskopie während der Katalyse ließ sich im Rahmen dieser Arbeit ein erweiterter Mechanismus für die Initiierung eines Grubbs-Hoveyda-Komplexes vorschlagen (Schema 6.3).

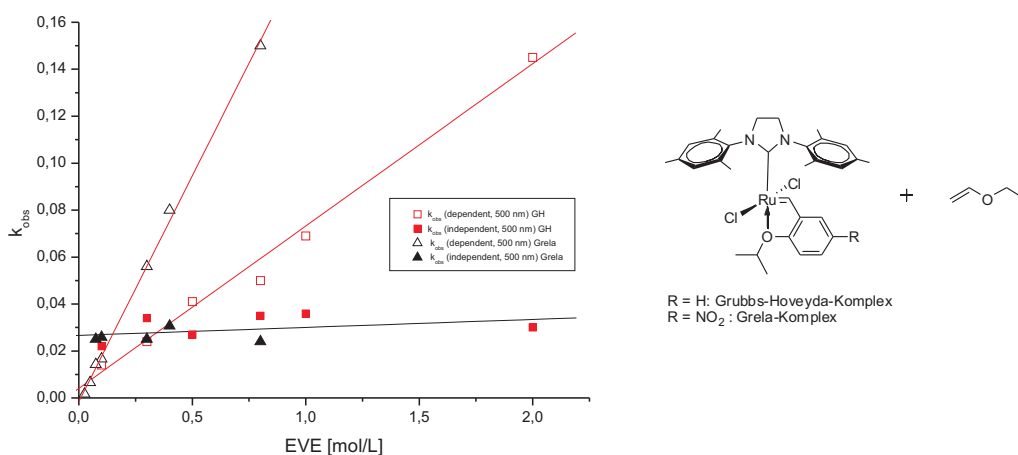
Der erste Teilschritt aus Schema 6.3 konnte über Reaktion des Grubbs-Hoveyda-Komplex **14** und des Grela-Komplex **33** mit DEDAM mittels UV-VIS-Spektroskopie verfolgt und kinetisch ausgewertet werden. Dabei zeigte sich, dass nicht die Dissoziation des Sauerstoffs im Isopropoxystyrol-Liganden vom Ruthenium geschwindigkeitsbestimmend ist, sondern dass die Reaktion über einen assoziativen Mechanismus abläuft. So-



**Schema 6.3:** Mechanismus für die Initiierung des Grubbs-Hoveyda-Komplexes **14** mit olefinischem Substrat.

mit lässt sich die Initiierung sowohl über die Konzentration an Substrat als auch über die elektronische Beschaffenheit des Isopropoxystyrol-Liganden steuern. Wählt man als Styrol-Ligand, wie im Grela-Komplex **33**, einen elektronenarmen Liganden, so wird die Initiierung beschleunigt.

Ein Beweis für die Zwischenstufe **B** ließ sich schließlich bei der Reaktion der beiden Grubbs-Hoveyda-Komplexe mit dem Phosphin  $\text{PCy}_3$  finden. Mit dem Phosphin gelang es, die Zwischenstufe als einen „Grubbs II ähnlichen“ Komplex abzufangen. Dieser konnte per NMR-Spektroskopie identifiziert werden und zeigt ein sehr ähnliches UV-VIS-Spektrum, wie es während der Reaktion von Grubbs-Hoveyda-Komplex mit Ethylvinylether (EVE) oder DEDAM auftritt.



**Abbildung 6.3:** Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{obs}$  für den 1. und 2. Teilschritt gegen die Konzentration an EVE für Grubbs-Hoveyda- und Grela-Komplex **14** und **33** im Vergleich.

Der zweite Teilschritt konnte mittels spektraler Änderungen im UV-VIS-Spektrum der Reaktion von Grubbs-Hoveyda-Komplex **14** und Grela-Komplex **33** mit EVE verfolgt und kinetisch ausgewertet werden. Es wurde festgestellt, dass die Geschwindigkeit des zweiten Teilschritts unabhängig von der Substratkonzentration ist. Während der 1. Teilschritt

---

mit dem Grela-Komplex **33** um ca. Faktor 3 schneller ist als mit dem Grubbs-Hoveyda-Komplex **14**, ist der 2. Teilschritt für beide Komplexe gleich schnell. Beim 2. Teilschritt muss es sich folglich um eine Umlagerung innerhalb des Katalysator-Komplexes handeln.

Eine sichere Zuordnung des 2. Teilschrittes auf den Mechanismus war auf Grundlage der UV-VIS-Spektroskopie jedoch nicht möglich. Allerdings wurde ein Wechsel im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beobachtet. Bei kleinen Substratkonzentrationen ist der erste Teilschritt geschwindigkeitsbestimmend. Bei höheren Konzentrationen wird dagegen die intramolekulare Umlagerung in Form des zweiten Teilschritts geschwindigkeitsbestimmend (siehe Abbildung 6.3).

---

## 7 Experimental Part

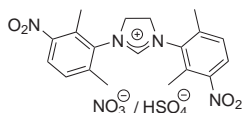
---

### General Part

All chemicals were purchased as reagent grade from commercial suppliers and used without further purification unless otherwise noted. Dansyl chloride was prepared from dansyl acid according to the literature procedure. Grubbs I and II, Grubbs-Hoveyda and Grela catalyst were synthesised according to literature procedures. Solvents were dried by passing over  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and/or by storing over molecular sieves unless otherwise noted. 1,2-dichlorobenzene and pyridine were degassed by freeze-pump-thaw cycles technique. Flash column and preparative thin layer chromatography were performed using silica gel 60 (0.063-0.20 mesh ASTM). TLC was performed by using silica gel 60 F254 (0.2 mm) on alumina plates. NMR spectra were recorded on Bruker DRX500 and Bruker DRX300. The chemical shifts ( $\delta$ ) are given in ppm relative to TMS, coupling constants  $J$  are in Hz. MS spectra were recorded on a Finnigan MAT95 spectrometer. GC experiments were run on a Clarus 500 GC with autosampler and FID detector. Column: Varian CP-Sil 8 CB ( $l = 15$  m, diam. = 0.25 mm,  $dF = 1.0 \mu\text{m}$ ),  $\text{N}_2$  (flow:  $17 \text{ cm}^3/\text{sec}$ ; split 1:50); Injector-temperature:  $200^\circ\text{C}$ , detector temperature:  $270^\circ\text{C}$ . Temperature program: isotherm  $60^\circ\text{C}$  for 5 min, heating to  $300^\circ\text{C}$  with  $25^\circ\text{C}/\text{min}$ , isotherm for 5 min. The identity of all GC product peaks was established by GC/MS on Finnigan MAT GC-MS. The spectroscopic data ( $^1\text{H}$  NMR) of the isolated products are identical to those reported in the literature. Cyclic voltammetry: EG&G 263A-2 potentiostat. Cyclic voltammograms were recorded in dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  under an argon atmosphere at ambient temperature. A three-electrode configuration was employed. The working electrode was a Pt disk (diameter 1 mm) sealed in soft glass with a Pt wire as counter electrode. The pseudo reference electrode was an Ag wire. Potentials were calibrated internally against the formal potential of octamethylferrocene ( $-10\text{mV}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ).  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  (0.1 mol/L) was used as supporting electrolyte. UV/Vis spectra were recorded on a Jena-Analytik Specord S600 spectrometer. Fluorescence spectra were recorded on a J&M FL3095 spectrometer; fluoresceine was used as a reference standard.

## 7.1 Bis-NHC Part

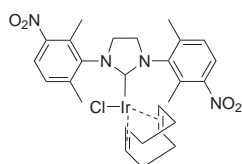
### 7.1.1 Synthesis



**55**

**N,N'-bis(2,6-dimethyl-3-nitrophenyl)imidazolinium · NO<sub>3</sub><sup>-</sup> / HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> - (55):** Concentrated sulphuric acid (conc., 20 mL) and conc. nitric acid (15 mL) were placed in a round-bottom flask fitted with a magnetic stirrer at 0 °C. After stirring for 20 min, N,N'-bis-(2,6-dimethylphenyl)imidazolinium chloride (2 g, 6.35 mmol)

was added in one portion. The mixture was stirred for 40 min at 0 °C. The clear yellow solution was poured into ice cold dist. water (300 mL). The white precipitate that formed was separated via suction filtration, washed with water (2x 20 mL) and pentane (2x 20 mL). Removal of the volatiles in vacuo afforded **55** with mixed counter ions (as indicated by mass spectrometry and IR) as a white solid (2.2 g, 86 %, based on nitrate counter ion). The product contains inseparable tri- and tetranitrated species. The mixture is used as such for the formation of the Ir complex. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO<sub>d6</sub>): δ 9.20 (s, 1H), 8.05 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2H, arom), 7.58 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2H, arom), 4.60 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.53 - 2.49 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.77 MHz, DMSO<sub>d6</sub>): δ 162.4, 146.7, 143.2, 135.5, 132.0, 130.6, 126.6, 52.1, 18.9, 15.0; MS (C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>X (X=NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>)): ESI-MS (70 eV) (m/z): 369.0 [M-X]<sup>+</sup>, 323.0 [M-X-NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

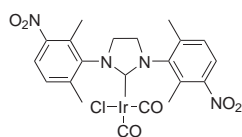


**63**

**(55) IrCl(cod) 63:** [Ir(Cl)(cod)]<sub>2</sub> (150 mg, 0.225 mmol, 1 Eq.) and KO<sup>t</sup>Bu (48 mg, 0.42 mmol, 1.9 Eq.) were placed in a Schlenk flask, dissolved in THF (5 mL) under an atmosphere of Ar and stirred for 10 min at room temperature. To this mixture was added **55** · HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (162 mg, 0.39 mmol, 1.8 Eq.). The reaction mixture was stirred for 2 h at room temperature and the solvent

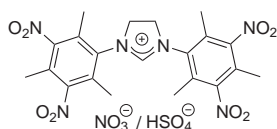
was evaporated in vacuo. The residue was purified by chromatography and the product obtained after evaporation of the solvent, washed with methyl-*tert*-butylether (10 mL) leaving a yellow powder. Removal of the volatiles in vacuo afforded (55)IrCl(cod) as a yellow solid (95 mg, 30 %). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO<sub>d6</sub>): δ 7.96 - 7.93 (m, 2H, Ar), 7.48 - 7.43 (m, 2H, Ar), 4.13 - 3.91 (m, 6H, cod/CH<sub>2</sub>), 2.91 - 2.86 (m, 2H, cod), 2.60 - 2.44 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.55 - 1.49 (m, 4H, cod), 1.28 - 1.25 (m, 4H, cod); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.77 MHz, DMSO<sub>d6</sub>): δ 208.5, 208.3, 208.2, 151.2, 150.7, 147.0, 144.8, 144.7, 142.3, 135.2, 135.1, 133.5, 133.4, 131.8, 131.6, 130.9, 126.3, 126.2, 86.5, 86.18, 54.0, 53.9, 35.4, 35.2, 30.6, 30.5, 22.5, 21.2, 17.6; CV: E<sub>1/2</sub> = 0.935 V, E<sub>a</sub> - E<sub>c</sub> = 76 mV; HRMS: calcd. for C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>ClIrN<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: 704.1737, found: 704.1781.





**65**

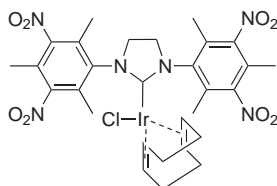
**(55) IrCl(CO)<sub>2</sub> 65:** **(55)**IrCl(cod) (85 mg, 0.12 mmol) was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) and CO bubbled through the solution for 20 min. The solvent was evaporated in vacuo, purified by chromatography and the residue suspended in pentane (10 mL) and filtered, leaving the product as yellow solid (77 mg, 98%). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 7.98 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2H, arom.), 7.49 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2H, arom.), 4.29 - 4.14 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.54 - 2.46 (m, 12H, CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.77 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 200.2, 180.3, 168.5, 148.9, 143.3, 138.7, 131.7, 129.6, 125.0, 52.2, 19.2, 15.6. HRMS: calcd. for C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>ClIrN<sub>4</sub>O<sub>6</sub>: 652.0696, found: 652.0651; IR(*ν*(CO)): 2076.2, 1988.1 cm<sup>-1</sup>.



**57**

#### N,N'-bis(2,4,6-trimethyl-3,5-dinitrophenyl)imidazolinium

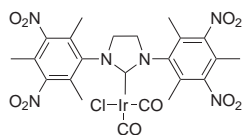
**NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> (57):** Concentrated sulphuric acid (20 mL) and conc. nitric acid (15 mL) were placed in a round-bottom flask fitted with a magnetic stirrer at 0 °C. After stirring for 20 min, N,N'-bis-(2,4,6- trimethylphenyl)imidazolinium nitrate (1.5 g, 4.2 mmol) was added in one portion. The mixture was stirred for 18 h at 0 °C. The clear yellow solution was poured into ice cold dist. water (300 mL). The white precipitate formed was separated via suction filtration, washed with water (2 x 20 mL), ethyl acetate (2x 20 mL) and pentane (2x 20 mL). Removal of the volatiles in vacuo afforded the tetranitro-imidazolinium salt with mixed counter ions (as indicated by mass spectrometry and IR) as a white solid (2.15 g, 88-93 %, based on sulfate or nitrate counter ion). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 9.16 (s, 1H), 4.61 (s, 4H), 2.38 (s, 12H), 2.26 (s, 6H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.77 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 162.5, 150.2, 133.8, 131.9, 123.9, 55.2, 51.8, 13.9, 13.0; MS (C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub>X; X = NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>): ESI-MS (70 eV) (*m/z*): 487.3 [M-X]<sup>+</sup>, 441.3 [M-X-NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 396.3 [M-X-2NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.



**64**

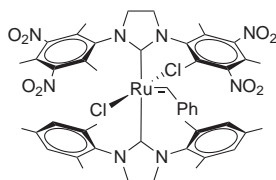
**(57) IrCl(cod) 64:** [Ir(Cl)(cod)]<sub>2</sub> (250 mg, 0.372 mmol, 1 Eq.) and KO<sup>*t*</sup>Bu (75 mg, 0.669 mmol, 1.8 Eq.) were placed in a Schlenk flask, dissolved in THF (5 mL) under an atmosphere of Ar and stirred for 10 min at room temperature. To this mixture was added **57** (250 mg, 0.669 mmol, 1.8 Eq.). The reaction mixture was stirred for 2 h at room temperature, filtered and the solvent evaporated in vacuo. The residue was purified by chromatography, washed with methyl-*tert*-butylether (10 mL) leaving a yellowish powder. Removal of the volatiles in vacuo afforded **(57) IrCl(cod)** as a yellow solid (200 mg, 65%). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 4.17 - 4.06 (m, 6H, cod/CH<sub>2</sub>), 2.77 (s, 2H, cod), 2.42 (s,

6H, CH<sub>3</sub>), 2.35 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.22 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.64 - 1.60 (m, 4H, cod), 1.41 - 1.35 (m, 4H, cod). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.77 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 206.3, 199.2, 149.9, 149.5, 138.5, 132.6, 130.7, 125.9, 120.7, 85.6, 51.8, 51.4, 38.9, 32.6, 27.6, 15.2, 13.8, 12.1 HRMS: calcd. for C<sub>29</sub>H<sub>34</sub>ClIrN<sub>6</sub>O<sub>8</sub>, 822.1761, found, 822.18090; CV: E<sub>1/2</sub> = 1.041 V, E<sub>a</sub> - E<sub>c</sub> = 98 mV.



**66**

**(57) IrCl(CO)<sub>2</sub> 66:** IrCl(cod)(57) (50 mg, 0.06 mmol) was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) and CO was bubbled through the solution for 20 Min. The solvent was evaporated in vacuo and the residue suspended in pentane (10 mL) and filtrated, leaving the product as yellow solid (45.8 mg, 98 %). Because of very poor solubility in DMSO, MeOH or CHCl<sub>3</sub> no analytic data is available.



**82**

**(SIMes)(57)RuCl<sub>2</sub>(CHPh) (82):** (SIMes)Ru(py)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(CHPh)

(180 mg, 0.247 mmol, 1 Eq.) and **57** (280 mg, 0.494 mmol, 2 Eq.) were placed in a 25 mL Schlenk tube and heated to 80 °C in vac. for 30 min. Toluene (10 ml) was added and the suspension stirred for 15 min at 80 °C. To this mixture KO<sup>t</sup>Bu (55 mg, 0.494 mmol, 2 Eq.) was added in one portion. The color immediately changed from green to dark brown. After stirring for 20 min the solvent was removed in vacuo. Column chromatography (cyclohexane/ethyl acetate, 4:1) of the crude product afforded **82** (128 mg, 49 %) as a pale brown solid. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 18.99 (s, 1H), 8.79(d, <sup>3</sup>J = 8 Hz, 1H, arom), 7.34 (t, <sup>3</sup>J = 7 Hz, 1H, arom), 7.10 (t, <sup>3</sup>J = 7 Hz, 1H, arom), 6.86 (t, <sup>3</sup>J = 7 Hz, 1H, arom), 6.82 (s(br), 2H, arom), 7 - 5.5 (s(br), 2H, arom), 6.26 (d, <sup>3</sup>J = 8 Hz, 1H, arom), 3.56 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 2.36 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.30 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.27 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.10 (s(br), 12H, CH<sub>3</sub>), 2.7 - 1.8 (s(br) 6H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.77 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 296.5, 225.0, 218.0, 150.8, 150.5, 149.9, 139.2, 137.9, 136.9, 133.0, 132.8, 130.2, 129.1, 128.9, 128.6, 128.2, 126.3, 122.7, 52.9, 52.3(br), 21.3, 18.6, 14.9, 14.7, 13.6; ESI-MS (C<sub>49</sub>H<sub>54</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>Ru) (m/z): 1053.3 [M]<sup>+</sup>, 1015.4 [M - Cl]<sup>+</sup>. Analysis calcd. for C<sub>49</sub>H<sub>54</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>Ru (1055.00): C 55.79, H 5.16; found C 55.99, H 5.42.

---

### 7.1.2 General Procedure for RCM screening reactions

---

To a 25 mL Schlenk tube under an argon atmosphere was added substrate (0.4 mmol) dissolved in dry toluene (10 mL) to result in a 0.04 M solution. This solution was heated to 80 °C and complex **82** (0.5 mol%) added from a stock solution in toluene (464  $\mu$ L,  $8.6 \cdot 10^{-3}$  mol/L, 18.0 mg of **82** in toluene, 4 mL). The conversion of the substrates was monitored by GC after terminating the RCM by addition of ethyl vinyl ether. For the isolation of the RCM products the volatiles were evaporated and the residue purified by chromatography (cyclohexane/ethyl acetate), yield determined and the identity/purity established by NMR spectroscopy. The identification of the products and the determination of the yields were done according to procedures and NMR data given in the Supporting Informations of: I. C. Stewart, T. Ung, A. A. Pletnev, J. M. Berlin, R. H. Grubbs, Y. Schrodi, *Org. Lett.* **2007**, 9, 1589.<sup>75</sup>

---

### 7.1.3 General Procedure for Cross-Enin-Metathesis reactions

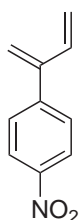
---

To a 25 mL Schlenk tube under an argon atmosphere was added substrate (0.2 mmol) and catalyst (0.004 mmol, 2 mol%) in form of stock solutions in dry toluene. The tube was filled to 10 mL with dry toluene to result in a 0.02 M solution of substrate. The tube was heated to 90°C and vacuum applied until the boiling of toluene started. Catalysis was then started by flushing the tube with ethylene gas from a rubber balloon (1 bar). After 24 h reaction time the conversion was determined by gaschromatography. For isolation of products the volatiles were evaporated and the residue purified by chromatography (cyclohexane/ethyl acetate), yield determined and the identity/purity established by NMR- and mass-spectroscopy. In some cases the isolation of product failed because of high volatility of the product (for this substrates gaschromatographic data is given in appendix D).

---

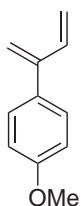
### 7.1.4 Analytic data for Cross-Enin-Metathesis products

---



**1-(buta-1,3-dien-2-yl)-4-nitrobenzene:**  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.21 (m, 2H, Ar), 7.48 (m, 2H, Ar), 6.62 (dd, 1H, CH), 5.43 (m, 1H, CH) 5.30-5.27 (m, 2H, CH), 5.13 (d, 1H, CH) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.77 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  147.6, 146.8, 137.4, 129.4, 123.8, 119.2, 118.3 ppm. HRMS (m/z): calcd for  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_2$ : 175.0633; found: 175.06200.

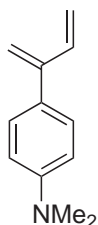
Previously reported in Org. Lett. **2002**, 19, 3325-3327.



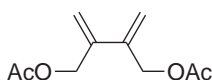
**1-(buta-1,3-dien-2-yl)-4-methoxybenzene:**  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.94 (m, 2H, Ar), 7.41 (m, 2H, Ar), 6.62 (dd, 1H, CH), 5.37 (m, 1H, CH), 5.27 - 5.22 (m, 2H, CH),

5.20 - 5.12 (m, 1H, CH), 2.61 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.77 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 198.1, 147.7, 145.0, 137.9, 136.6, 128.7, 118.24, 117.91, 26.94 ppm.

Previously reported in Tetrahedron **1994**, 27, 7961-7968.

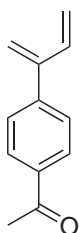


**4-(buta-1,3-dien-2-yl)-N,N-dimethylaniline:** <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.25 (m, 2H, Ar), 6.72 (m, 2H, Ar), 6.61 (ddd, 1H, CH), 5.29 (dd, 1H, CH), 5.21 - 5.18 (m, 2H, CH), 5.16 - 5.14 (m, 1H, CH), 2.96 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.77 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 150.4, 148.1, 138.9, 129.2, 128.1, 116.9, 114.8, 112.4, 40.91 ppm. HRMS (m/z): calcd for C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N: 173.1205; found: 173.11859.

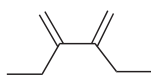


**2,3-dimethylenebutane-1,4-diyl diacetate:** <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 5.31 (m, 4H, CH), 4.77 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.08 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.77 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 170.9, 139.7, 116.2, 65.2, 21.2 ppm. HRMS (m/z): calcd for C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>: 198.0891; found: 198.08771.

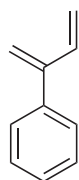
Previously reported in Tetrahedron Letters **1973**, 26, 2361-2364.



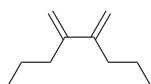
**1-(4-(buta-1,3-dien-2-yl)phenyl)ethanone:** <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.94 (m, 2H, Ar), 7.41 (m, 2H, Ar), 6.62 (dd, 1H, CH), 5.37 (m, 1H, CH), 5.27 - 5.12 (m, 3H, CH), 2.61 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR {<sup>1</sup>H} (125.77 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 198.1, 147.7, 145.0, 137.8, 136.5, 128.7, 118.2, 117.9, 26.9 ppm. HRMS (m/z): calcd for C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O: 172.0888; found: 172.08671.



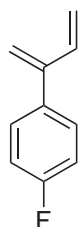
**3,4-dimethylenehexane:** Due to high volatility isolation of product failed. Analysis of product was done by GC only. For gaschromatographic data see Appendix D. Previously reported in J. Org. Chem. **1984**, *49*, 2981-2987.



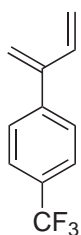
**buta-1,3-dien-2-ylbenzene:** Due to high volatility isolation of product failed. Analysis of product was done by GC only. For gaschromatographic data see Appendix D. Previously reported in J. Am. Chem. Soc **1977**, *10*, 3395-3401.



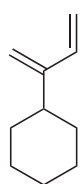
**4,5-dimethyloctane:** Due to high volatility isolation of product failed. Analysis of product was done by GC only. For gaschromatographic data see Appendix D. Previously reported in J. Org. Chem. **1984**, *49*, 2981-2987.



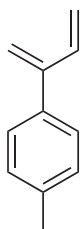
**1-(buta-1,3-dien-2-yl)-4-fluorobenzene:** Due to high volatility isolation of product failed. Analysis of product was done by GC only. For gaschromatographic data see Appendix D.



**1-(buta-1,3-dien-2-yl)-4-(trifluoromethyl)benzene:** Due to high volatility isolation of product failed. Analysis of product was done by GC only. For gaschromatographic data see Appendix D.



**buta-1,3-dien-2-ylcyclohexane:** Due to high volatility isolation of product failed. Analysis of product was done by GC only. For gaschromatographic data see Appendix D. Previously reported in J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 **1991**, 1893-1900.



**1-(buta-1,3-dien-2-yl)-4-methylbenzene:** Due to high volatility isolation of product failed. Analysis of product was done by GC only. For gaschromatographic data see Appendix D.

---

### 7.1.5 General Procedure for Enin-Metathesis reactions

---

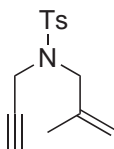
To a 25 mL Schlenk tube under an argon atmosphere was added substrate (0.2 mmol) and catalyst (0.004 mmol, 2 mol%) in form of stock solutions in dry toluene. The tube was filled to 10 mL with dry toluene to result in a 0.02 M solution of substrate. The tube was heated to 90°C and vacuum applied until the boiling of toluene started. Catalysis was then started by flushing the tube with ethylene gas from a rubber balloon (1 bar). After 24 h reaction time the conversion was determined by gas chromatography. For Isolation of products the volatiles were evaporated and the residue purified by chromatography (cyclohexane/ethyl acetate), yield determined and the identity/purity established by NMR-spectroscopy.

---

### 7.1.6 Synthesis of Enin-Metathesis substrates

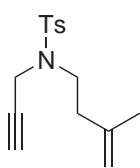
---

4-Methyl-N-2propynyl-benzenesulfonamide **96**, 2-propargyldiethyl malonate **97**, (1-(2-methylallyloxy)prop-2-yne-1,1-diyl)dibenzene **93** and 3-methylbut-3-enyl methanesulfonate were prepared according to literature procedures.<sup>78,103–105</sup>

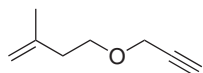


In a 250 mL Schlenk flask fitted with a reflux condenser NaH (240 mg, 10 mmol, 1 Eq.) was suspended in ice cold THF (100 mL). To this suspension 4-Methyl-N-(prop-2-ynyl)benzenesulfonamide (2 g, 10 mmol, 1 Eq.) was added slowly. After the gas evolution stopped, the mixture was heated to 75 °C for 2 h and then cooled again to 0 °C with ice. 1.53 g 3-bromo-2-methylpropene (11.4 mmol, 1.2 Eq.) was added via syringe and the mixture heated again to 75 °C overnight. The mixture was cooled to RT and poured on dest. water and extracted with ethylacetate (3x 30 mL). The organic phases were collected, dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated in vacuo. The crude product was purified by column chromatography (Cy:EE) to afford the product (1.42 g) as a colorless powder in 54 % yield. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.75 - 7.72 (m, 2H, Ar), 7.30 - 7.27 (m, 2H, Ar), 4.97 (m, 2H, CH), 4.05 (d, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.73 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.42 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.96 (t, 1H, CH), 1.76 (t, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.77 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.5, 139.1, 136.0, 129.4, 127.8, 115.5, 76.3, 73.7, 52.3, 35.4, 21.5, 19.6 ppm.

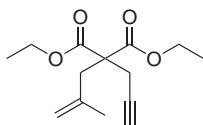




In a 250 mL Schlenk flask fitted with a reflux condenser NaH (229 mg, 9.5 mmol, 1 Eq.) was suspended in ice cold THF (150 mL). To this suspension 4-Methyl-N-(prop-2-ynyl)benzenesulfonamide (2 g, 9.55 mmol, 1 Eq.) was added slowly. After the gas evolution stopped, the mixture was heated to 75 °C for 2 h and then cooled again to 0 °C with ice. 1.88 g 3-methylbut-3-enylmethanesulfonate (11.5 mmol, 1.2 Eq.) was added via syringe and the mixture heated again to 75 °C overnight. The mixture is cooled to RT and poured on water and extracted with ethylacetate (3x30 mL). The organic phases were collected, dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated in vacuo. The crude product was purified by column chromatography (Cy:EE) to afford the product (1.58 g) as a light yellow oil in 60 % yield. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.73 - 7.71 (m, 2H, Ar), 7.30 - 7.27 (m, 2H, Ar), 4.79 - 4.73 (m, 2H, CH), 4.15 (d, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.31 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.41 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.29 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.04 (t, 1H, CH), 1.75 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.77 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.4, 142.2, 135.9, 129.4, 127.7, 112.4, 76.6, 73.7, 44.6, 36.2, 35.9, 22.1, 21.5 ppm.

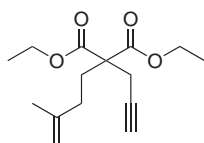


To a suspension of KOH (2.57 g, 46 mmol, 1 Eq.) in 100 mL DMF was added 3-methylbut-3-en-1-ol (4 g, 46 mmol, 1 Eq.) at 0 °C. After stirring for 10 min, propargyl bromide (6.5 g, 55 mmol, 1.2 Eq.) was added at 0 °C. Stirring was continued for 3 h at room temperature. The resulting brown suspension was diluted with 100 mL water and extracted with diethyl ether (3x80 mL). The combined organic layer was washed with water (4x60 mL), brine, dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated in vacuo. Purification of the yellowish, oily liquid by chromatography (Cyclohexane:Ethylacetat) gave 4.8 g of product as a yellow oil (85 %). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 4.79 - 4.75 (m, 1H, CH), 4.15 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.64 (t, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.42 (s, 1H, CH), 2.32 (t, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.75 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.77 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 142.9, 112.0, 80.2, 74.6, 68.6, 58.4, 37.9, 22.9 ppm.



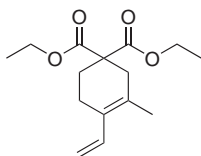
In a 250 mL Schlenk flask fitted with a reflux condenser NaH (240 mg, 10 mmol, 1 Eq.) was suspended in ice cold THF (150 mL). To this suspension 2-propargyldiethyl malonate (2 g, 10 mmol, 1 Eq.) was added slowly. After the gas evolution stopped, the mixture was heated to 75 °C for 2 h and then cooled again to 0 °C with ice. 1.6 g 3-bromo-2-methylpropene (12 mmol, 1.2 Eq.) was added via syringe and the mixture heated again to 75 °C overnight. The mixture is cooled to RT and poured on water and extracted with ethylacetate (3x30 mL). The organic phases

were collected, dried over  $\text{MgSO}_4$ , filtered and concentrated in vacuo. The crude product was purified by column chromatography (Cy:EE) to afford the product (1.64 g) as a light yellow oil in 65 % yield.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  4.90 - 4.84 (m, 2H, CH), 4.23 - 4.14 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.83 - 2.81 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.01 (t, 1H, CH), 1.65 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.24 (t, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.77 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  170.0, 139.9, 116.2, 79.2, 71.5, 61.6, 56.2, 39.3, 23.2, 22.5, 13.9 ppm.



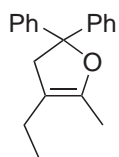
In a 250 mL Schlenk flask fitted with a reflux condenser NaH (240 mg, 10 mmol, 1 Eq.) was suspended in ice cold THF (150 mL). To this suspension 2-propargyldiethyl malonate (2 g, 10 mmol, 1 Eq.) was added slowly. After the gas evolution stopped, the mixture was heated to 75 °C for 2 h and then cooled again to 0 °C with ice. 1.96 g 3-methylbut-3-enyl-methanesulfonate (12 mmol, 1.2 Eq.) was added via syringe and the mixture heated again to 75 °C overnight. The mixture is cooled to RT and poured on water and extracted with ethylacetate (3x30 mL). The organic phases were collected, dried over  $\text{MgSO}_4$ , filtered and concentrated in vacuo. The crude product was purified by column chromatography (Cy:EE) to afford the product (1.46 g) as a yellow oil in 55 % yield.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  4.71 (m, 2H, CH), 4.19 (q, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.82 (d, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.20 - 2.16 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.99 (t, 1H, CH), 1.90 - 1.86 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.72 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.24 (t, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.77 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  169.4, 143.9, 109.8, 78.0, 70.6, 60.8, 55.8, 31.3, 29.3, 21.9, 21.6, 13.3 ppm.

## 7.1.7 NMR-Data for Enin-Metathesis products



**Diethyl 3-methyl-4-vinylcyclohex-3-ene-1,1-dicarboxylate:**  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.78 (dd, 1H, CH), 5.16 (d, 1H, CH), 5.00 (d, 1H, CH), 4.17 (q, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.67 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.22 - 2.02 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.74 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.23 (t, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.77 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  171.8, 134.4, 132.0, 125.6, 111.2, 61.4, 53.5, 30.3, 29.9, 27.7, 18.9, 14.2 ppm.

Previously reported in J. Am. Chem. Soc. **2009**, 131, 15203-15211.<sup>106</sup>



**5-methyl-2,2-diphenyl-4-vinyl-2,3-dihydrofuran:**  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.33-7.10 (m, 10H, Ar), 6.22 (dd, 1H, CH), 5.06 (d, 1H, CH), 4.95 (d, 1H, CH), 4.60 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.82 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

Previously reported in Chem. Eur. J. **2007**, *13*, 8029-8036.<sup>78</sup>

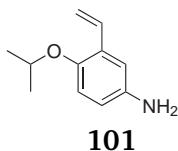
---

## 7.2 Fluorescence- and UV-VIS-Part

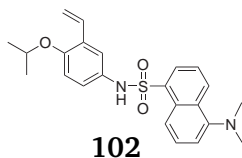
---

### 7.2.1 Synthesis

---

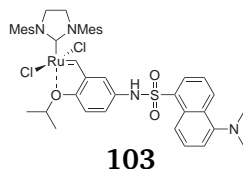


**4-isopropoxy-3-vinyylaniline 101:** A solution of  $K_2CO_3$  (4.21 g, 30.0 mmol) and  $Na_2S_2O_4$  (5.22 g, 30.0 mmol) in water (50 mL) was added dropwise to a mixture of 1-isopropoxy-4-nitro-2-vinylbenzene (1.26 g, 6.1 mmol, 1 Eq.) 1,1'-dioctyl-4,4'-bipyridinium bromide (165 mg, 0.3 mmol, 0.05 Eq.) in  $CH_2Cl_2/H_2O$  (75 mL/10 mL) under an argon atmosphere. The reaction mixture was heated at 35 °C for 12 h with constant stirring. The organic layer was collected and the water phase was extracted with  $CH_2Cl_2$  (2x 25 mL). The combined organic layers were dried ( $MgSO_4$ ), filtered and concentrated in vacuo. The crude product was purified by column chromatography (ethyl acetate/cyclohexane = 1/4) to afford the product as a brown oil (600 mg, 55 %).  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  1.29 (d, 6H;  $J$  = 6.1 Hz, 2  $CH_3$ ), 3.44 (s (br), 2H,  $NH_2$ ), 4.31 (sept., 1H,  $J$  = 6.1 Hz, CH), 5.2 (dd, 1H,  $J$  = 1.6 and  $J$  = 11 Hz, CHvinyl), 5.65 (dd, 1H,  $J$  = 1.6 Hz and  $J$  = 17.8 Hz, CHvinyl), 6.56 (dd, 1H,  $J$  = 2.9 and  $J$  = 8.6 Hz, CHAr), 6.74 (d, 1H,  $J$  = 8.6 Hz, CHAr), 6.84 (d, 1H,  $J$  = 2.9 Hz, CHAr), 7.0 (dd, 1H,  $J$  = 11.2 and  $J$  = 17.8 Hz, CHvinyl) ppm.  $^{13}C\{^1H\}$  NMR (125.77 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  148.5, 140.3, 132.0, 129.4, 117.8, 115.9 113.7 112.8, 72.6, 22.2 ppm. See D. Rix et al. *Journal of Organometallic Chemistry* **2006**, 691 5397-5404.<sup>107</sup>



**Dansylstyrene 102:** In a 100 mL Schlenk flask 4-isopropoxy-3-vinyylaniline (500 mg, 2.8 mmol, 1 Eq.) was dissolved in abs. THF (40 mL) and dansylchloride (900 mg, 3.3 mmol, 1.2 Eq.) was added as a solid. After stirring for 5 minutes triethylamine (5 mL, 36 mmol, 11 Eq.) was added by syringe. The reaction mixture was stirred at room temperature for 48h. The mixture was poured on water and extracted with ethyl acetate (3x 30 mL). The combined organic layers were dried ( $MgSO_4$ ). Removal of the solvent in vacuo afforded the product as yellow crystals (1.0 g, 86 %).  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  1.24 (d, 6H,  $J$  = 6.1 Hz, 2  $CH_3$ ), 2.87 (s, 6H, 2  $CH_3$ ), 4.36 (sept., 1H,  $J$  = 6.1 Hz, CH), 5.06 (dd, 1H,  $J$  = 1.4 and  $J$  = 11.2 Hz, CHvinyl), 5.29 (dd, 1H,  $J$  = 1.4 and  $J$  = 17.8 Hz, CHvinyl), 6.58 - 6.61 (m, 1H, CHAr), 6.73 - 6.87 (m, 3H, CHAr, CHvinyl), 7.14 - 7.20 (m, 1H, CHAr), 7.35 - 7.42 (m, 1H, CHAr), 7.54 - 7.60 (m, 1H, CHAr), 8.06 - 8.10 (m, 1H, CHAr), 8.35 - 8.40 (m, 1H, CHAr), 8.45 - 8.51 (m, 1H, CHAr) ppm. ;  $^{13}C\{^1H\}$  NMR (125.77 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  152.4, 151.0, 133.0, 129.9,

129.6, 129.4, 128.7, 127.7, 127.5, 127.3, 123.5, 122.1, 121.3, 117.6, 114.1, 113.6, 113.5, 70.1, 44.3, 21.2 ppm.



**Dansyl Complex 103:** In a 100 mL Schlenk flask Grubbs II complex (400 mg, 0.47 mmol, 1 Eq.) and dansylstyrene (386 mg, 0.94 mmol, 2 Eq.) were dissolved in abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL). To this solution CuCl (177 mg, 1.79 mmol, 3.8 Eq.) was added and the reaction was stirred for 1 h at 40 °C. The solvent was removed in

vacuo and the crude product purified by column chromatography (cyclohexane: ethylacetate = 4:1) to afford complex **103** as a green powder (250 mg, 60 %). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.16 (d, 6H), 2.33 (s, 6H), 2.42 (s, br, 12H), 4.15 (s, 4H), 4.73 (m, 1H), 6.45 (d, 1H), 6.58 (s, 1H), 6.74 (s, 1H), 6.95 (d, 1H), 7.00 (s, 4H), 7.19 (d, 1H), 7.41 (t, 1H), 7.56 (t, 1H), 8.05 (d, 1H), 8.29 (d, 1H), 8.50 (d, 1H), 16.22 (s, 1H) ppm.; <sup>13</sup>C<sup>1</sup>H NMR (125.77 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 210.4, 152.1, 150.0, 145.3, 139.0, 133.9, 130.8, 130.6, 129.8, 129.6, 129.3, 128.4, 123.6, 123.4, 118.5, 116.9, 115.1, 112.9, 51.5, 45.4, 31.6, 31.4, 31.0, 27.2, 27.1, 26.9, 25.8, 21.0 ppm.

---

### 7.2.2 General procedure for fluorescence experiments

---

Catalyst stock solution (1.5 mL, 1 · 10<sup>-4</sup> M solution in toluene) and x mL toluene were placed in a quartz cuvette under an argon atmosphere. The cuvette was warmed to 40 °C inside the spectrometer. The catalysis was started by adding substrate stock solution (y mL, solution in toluene) to give a total volume of 3 mL solution inside the cuvette. The concentration of catalyst was 5 · 10<sup>-5</sup> mol/L in all experiments. As substrates ethylvinylether and DEDAM was used. Afterwards the cuvette was connected to an argon balloon to facilitate ethylene evaporation from the reaction mixture. The reaction was constantly stirred and monitored by measuring the fluorescence spectra, every 1 to 5 minutes depending on the speed of reaction. As result a fluorescence-time-plot is obtained.

---

### 7.2.3 General procedure for UV-VIS experiments

---

Stock solutions of catalyst and substrate are prepared.

Catalyst: 1 · 10<sup>-5</sup> mol of catalyst is dissolved in 50 mL of abs. toluene to give a 2 · 10<sup>-4</sup> mol/L solution of catalyst.

Substrate: Substrate stock solutions are prepared in the way that the highest concentration used corresponds to 1.5 mL of toluene solution.

---

For UV - Vis Experiment 1.5 mL of stock solution ( $3 \cdot 10^{-7}$  mol Ru complex) is filled in a cuvette. Additionally toluene (x mL, needed to obtain a total volume of 3 mL with  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/L catalyst) is filled in and the cuvette is heated to 40 °C inside the spectrometer. To start reaction the corresponding amount of substrate stock solution is added (heated to 40 °C in advance) via Eppendorf pipette and measurement is started. During measurement the cuvette is closed or connected to an argon balloon.

---

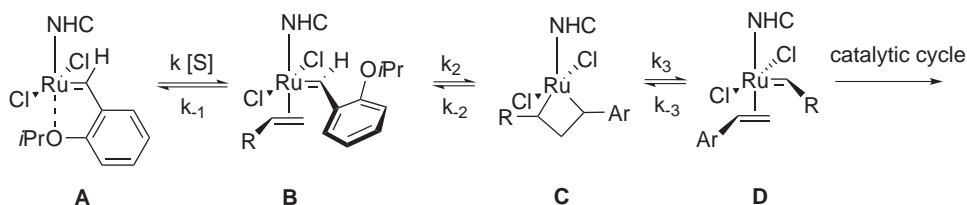
## A Formale Kinetik zur Analyse der UV-VIS- und Fluoreszenz-Daten

---

Some experiments were done under conditions, where a significant part of the substrate is already converted into the product during the initiation period (method 2nd order). Then the concentration of substrate changes within the time of experiment and needs to be treated as time dependent in the kinetic model. Other experiments were carried out at very high substrate concentration and consequently relatively low catalyst loading. Under these conditions (method pseudo 1st order) only a minor portion of the substrate (within the time of experiment) is converted into the product, consequently, its concentration is nearly constant during the reaction.

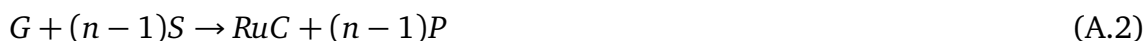
### Method 2<sup>nd</sup> order:

Based on the reaction scheme A.1 the complex GH is activated in a slow rate determining step by the substrate S (olefin). The activated catalyst D then allows n-1 substrate molecules to react in fast consecutive steps to the product P. At the end of this sequence an inactive Ruthenium complex is obtained. In a first step the complex A is attacked by the Substrate (S) to form intermediate B. In the following steps the metallacyclobutane species C is formed, which rearranges to D.



**scheme A.1:** Proposed mechanism for the initiation of a Grubbs-Hoveyda-Complex (GH).

A = GH, D = G, RuC inactive (decomposed) Ru complex after olefin metathesis



The decrease of the concentration of GH is given by A.3

$$-\frac{d[GH]}{dt} = k \cdot [GH] \cdot [S] \quad (\text{A.3})$$

The balance equations are given by A.4 and A.5:

$$[GH]_{Total} = [GH] + x \quad (\text{A.4})$$

$$[S]_{Total} = [S] + n \cdot x \quad (A.5)$$

It is assumed that one catalyst molecule can react with n molecules of substrate to give n molecules of product P A.6

$$[S]_{Total} = n \cdot [GH]_{Total} \quad (A.6)$$

Inserting A.4 and A.5 into A.3 results in A.7:

$$-\frac{d([GH]_{Total} - x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k \cdot ([GH]_{Total} - x) \cdot ([S]_{Total} - n \cdot x) \quad (A.7)$$

With the use of A.6 equation A.8 is obtained:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot ([GH]_{Total} - x) \cdot (n \cdot [GH]_{Total} - n \cdot x) = n \cdot k \cdot ([GH]_{Total} - x)^2 \quad (A.8)$$

Integration leads to A.9 and A.10, respectively:

$$\int_0^x \frac{dx}{([GH]_{Total} - x)^2} = \int_0^t n \cdot k \cdot t \quad (A.9)$$

$$\frac{1}{([GH]_{Total} - x)} - \frac{1}{[GH]_{Total}} = n \cdot k \cdot t \quad (A.10)$$

Replacing x using A.4 gives A.11:

$$\frac{1}{[GH]} - \frac{1}{[GH]_{Total}} = n \cdot k \cdot t \quad (A.11)$$

Rearrangement leads to A.12 or A.13, respectively:

$$[GH] = \frac{[GH]_{Total}}{1 + n \cdot k \cdot [GH]_{Total} \cdot t} = \frac{[GH]_{Total}}{1 + k \cdot [S]_{Total} \cdot t} \quad (A.12)$$

$$\frac{[GH]}{[GH]_{Total}} = \frac{1}{1 + k \cdot [S]_{Total} \cdot t} \quad (A.13)$$

For the UV-VIS measurements Beer's law is valid for the absorbance A A.14:

$$A = \varepsilon_{GH} \cdot [GH] \cdot d + \varepsilon_{RuC} \cdot [RuC] \cdot d \quad (A.14)$$

The mass balance for the Ruthenium complexes is given by A.15. By insertion into A.14, A.16 is obtained:

$$[GH]_{Total} = [GH] + [RuC] \quad (A.15)$$

$$A = \varepsilon_{GH} \cdot [GH] \cdot d + \varepsilon_{RuC} \cdot ([GH]_{Total} - [GH]) \cdot d \quad (A.16)$$

Rearrangement and substitution of  $A_{\infty} = \varepsilon_{RuC} \cdot [GH]_{Total} \cdot d$  leads to A.17

$$A - A_{\infty} = (\varepsilon_{GH} - \varepsilon_{RuC}) \cdot [GH] \cdot d \quad (A.17)$$



The multiplication by  $[GH]_{Total} / [GH]_{Total}$  yields A.18:

$$A - A_{\infty} = (\varepsilon_{GH} \cdot [GH]_{Total} \cdot d - \varepsilon_{RuC} \cdot [GH]_{Total} \cdot d) \cdot [GH] / [GH]_{Total} \quad (A.18)$$

Using  $A_0 = \varepsilon_{GH} \cdot [GH]_{Total} \cdot d$  gives A.19

$$\frac{A - A_{\infty}}{A_0 - A_{\infty}} = [GH] / [GH]_{Total} \quad (A.19)$$

Equilibration with A.13 gives ( $k_{obs} = k'[S]_{Total}$ ):

$$\frac{A - A_{\infty}}{A_0 - A_{\infty}} = \frac{[GH]}{[GH]_{Total}} = \frac{1}{1 + k_{obs} \cdot t} \quad (A.20)$$

The final equation is given by A.21:

$$A = \frac{A_0 - A_{\infty}}{1 + k_{obs} \cdot t} + A_{\infty} \quad (A.21)$$

The fluorescence/time measurements were evaluated similarly. Here the Absorbance A is replaced by the fluorescence intensity I A.22:

$$I = \frac{I_0 - I_{\infty}}{1 + k_{obs} \cdot t} + I_{\infty} \quad (A.22)$$

Equation A.21 and A.22 were used as fit functions for UV-VIS or fluorescence experiments at low concentration of substrate.

### Method pseudo 1<sup>st</sup> order:

The decrease of the concentration of GH is given by A.23.

$$-\frac{d[GH]}{dt} = k \cdot [GH] \cdot [S] \quad (A.23)$$

The balance equations are given by A.24 - A.25:

$$[GH]_{Total} = [GH] + x \quad (A.24)$$

$$[S]_{Total} = [S] + n \cdot x \quad (A.25)$$

Because of the high excess of the substrate,  $n \cdot x$  is negligible as compared to  $[S]$  ( $n \cdot x \ll [S]$ ). The concentration of the substrate remains approximately constant during an experiment A.26.

$$[S]_{Total} \approx [S] \quad (A.26)$$

Inserting A.26 results in A.27:

$$-\frac{d[GH]}{dt} = k \cdot [GH] \cdot [S]_{Total} = k_{obs} \cdot [GH] \quad (A.27)$$

---

Integration leads to A.28:

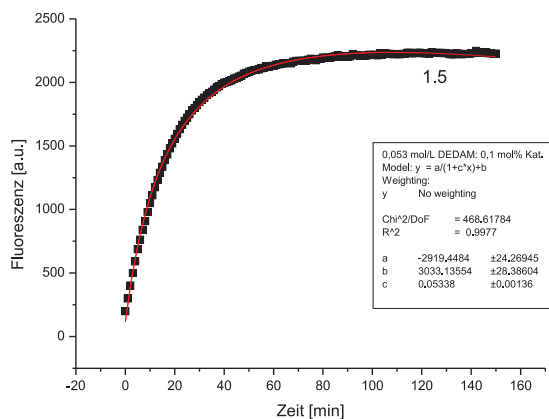
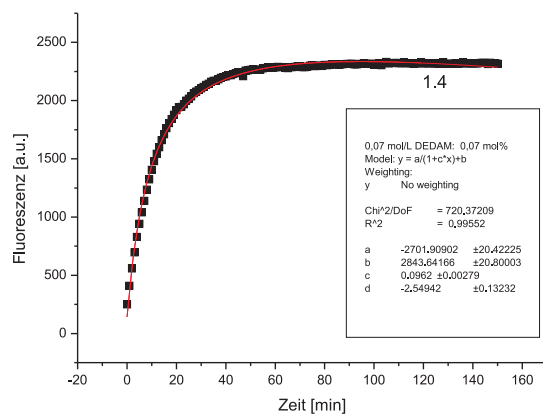
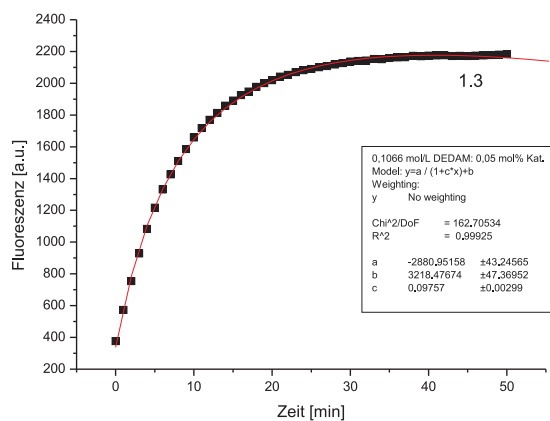
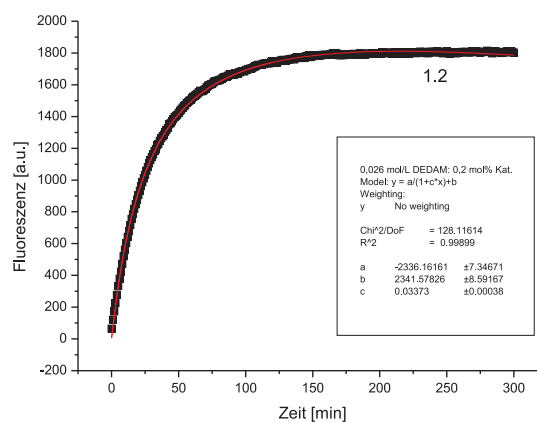
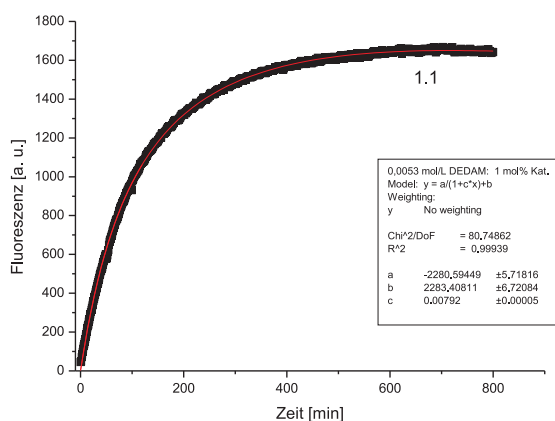
$$[GH] = [GH]_{Total} \cdot e^{(-k_{obs} \cdot t)} = [GH]_{Total} \cdot e^{-k \cdot [S]_{Total} \cdot t} \quad (A.28)$$

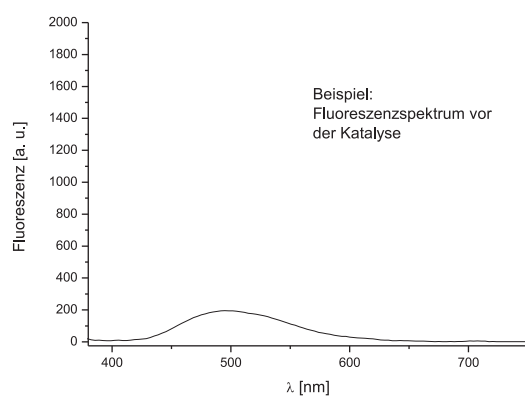
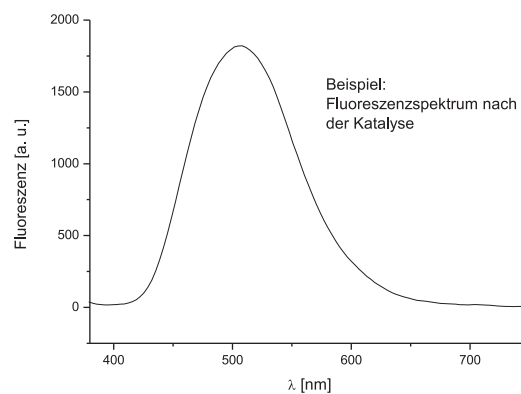
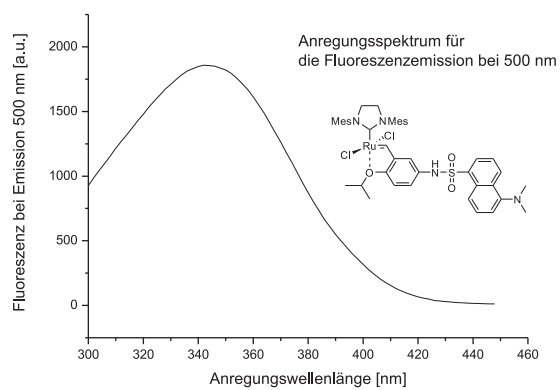
Similar considerations lead to the final equations A.29 and A.30 used for the fit of the UV-VIS measurements.

$$A = (A_0 - A_{\infty}) \cdot e^{-k_{obs} \cdot t} + A_{\infty} \quad (A.29)$$

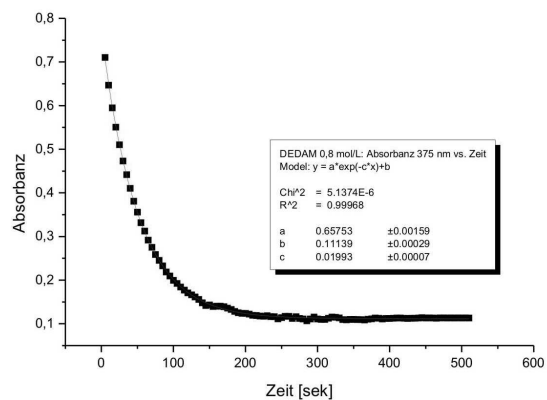
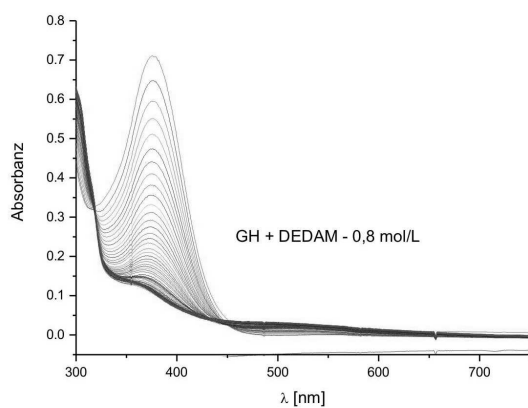
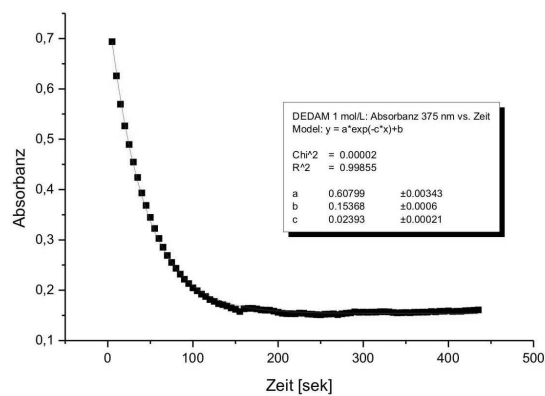
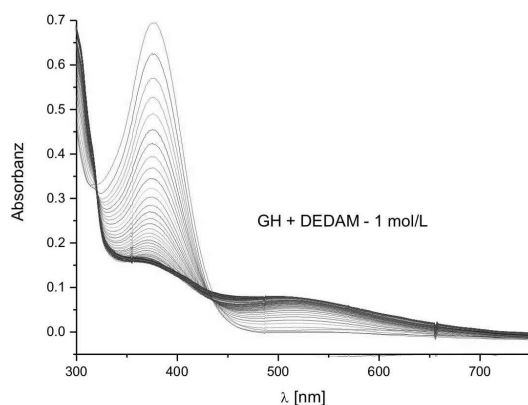
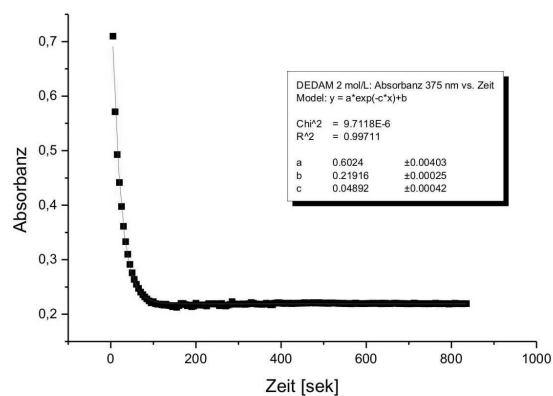
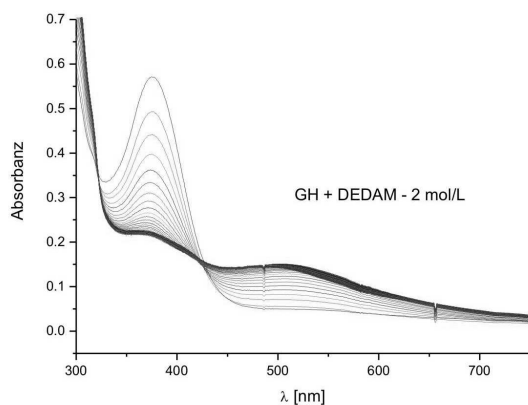
$$I = (I_0 - I_{\infty}) \cdot e^{-k_{obs} \cdot t} + I_{\infty} \quad (A.30)$$

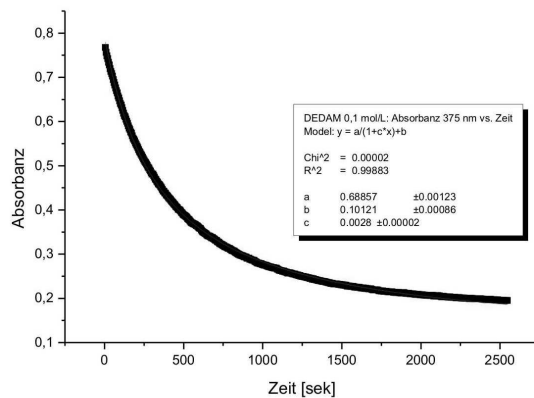
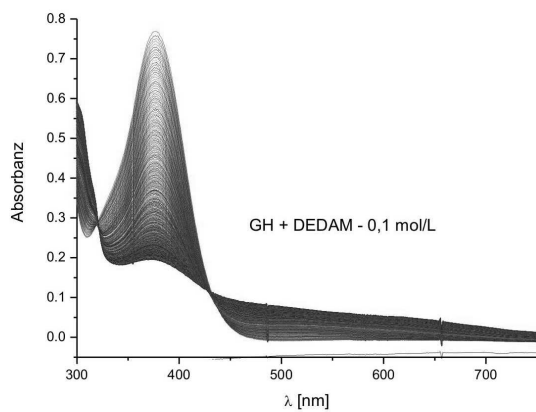
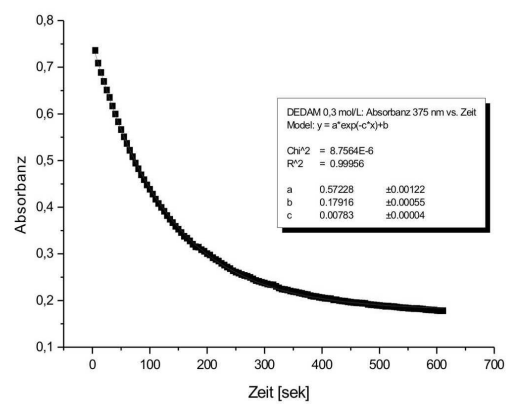
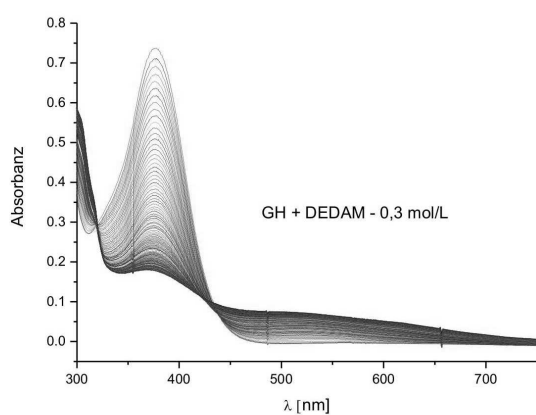
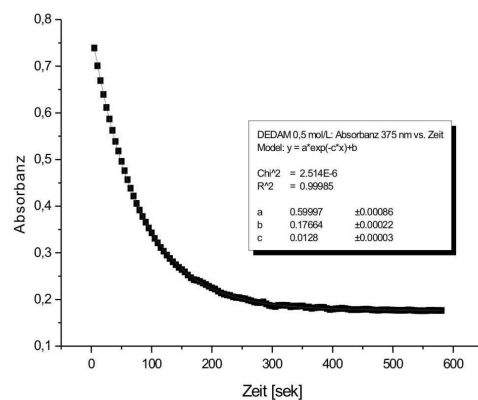
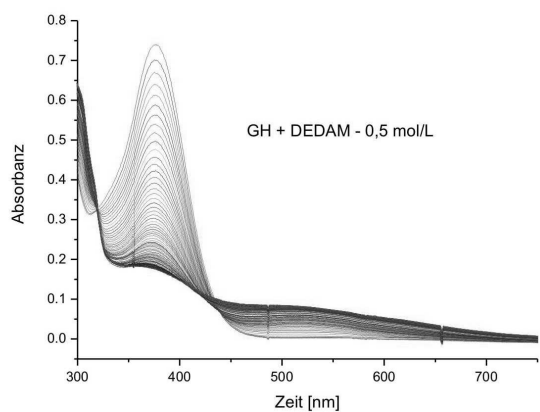
## B Fluoreszenzspektren und -zeitverläufe

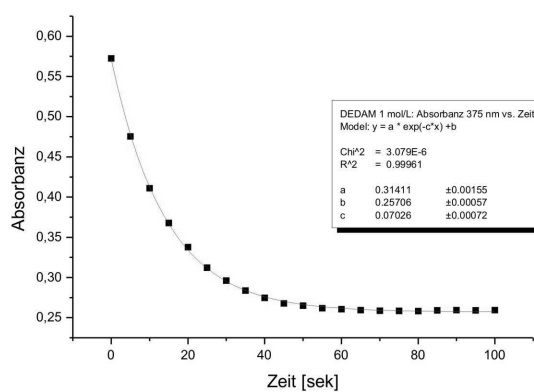
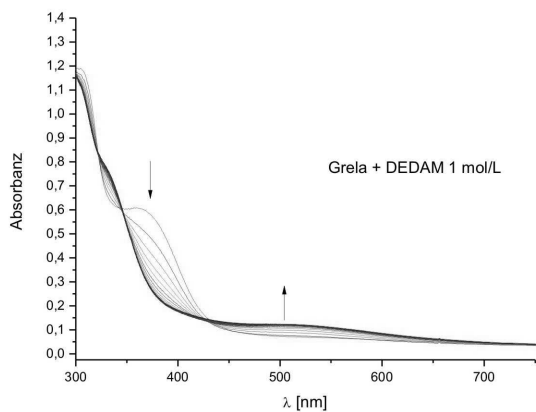
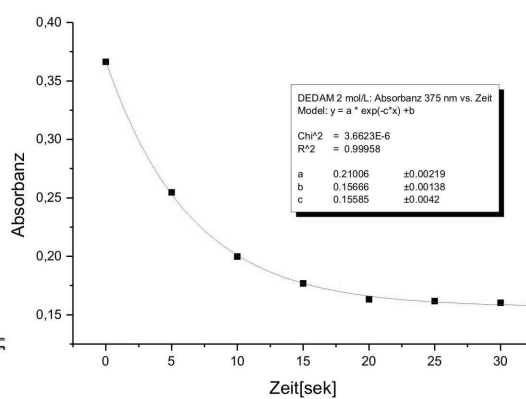
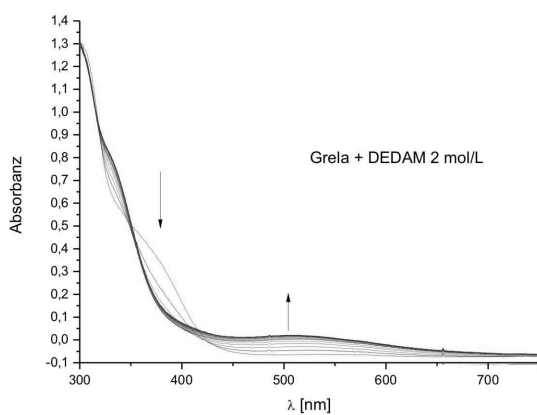
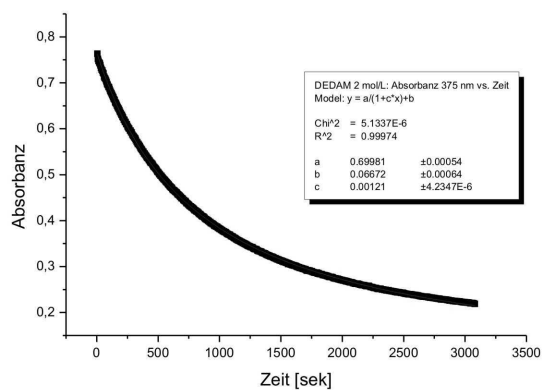
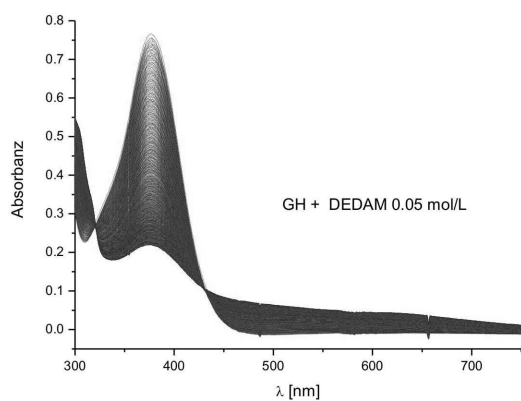


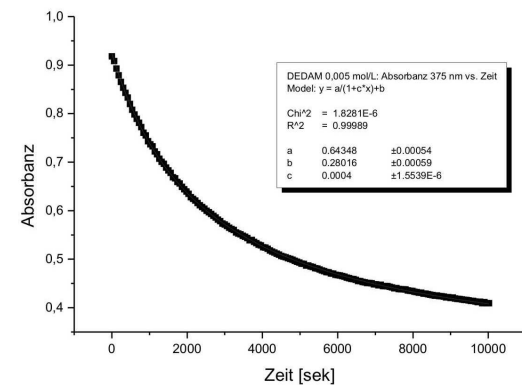
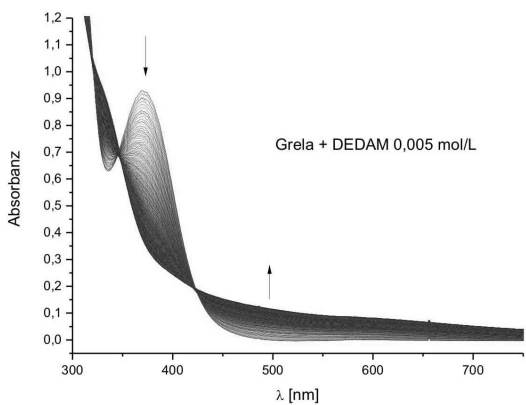
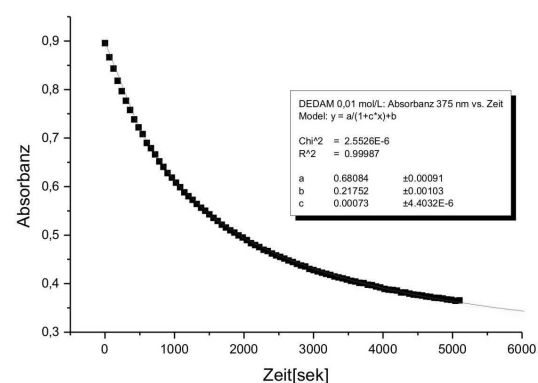
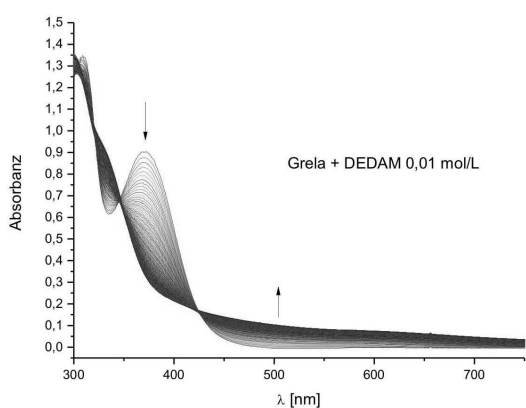
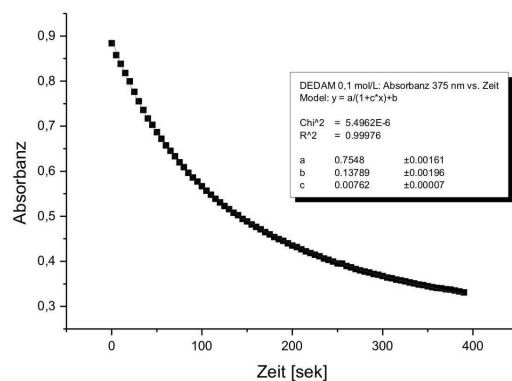
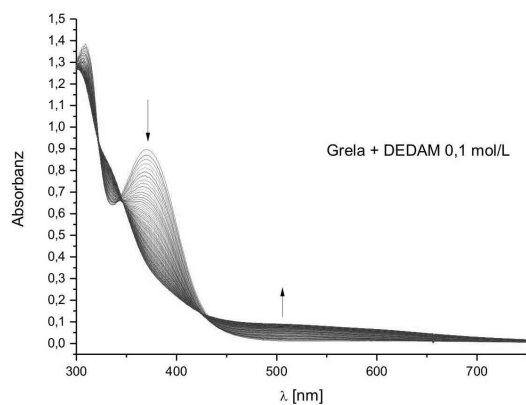


## C UV-VIS-Spektrenscharen und Absorbanz-Zeit-Verläufe

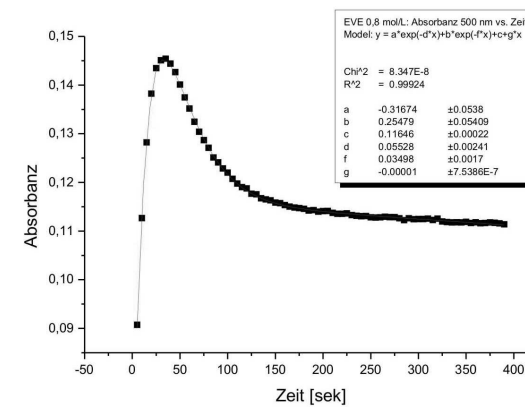
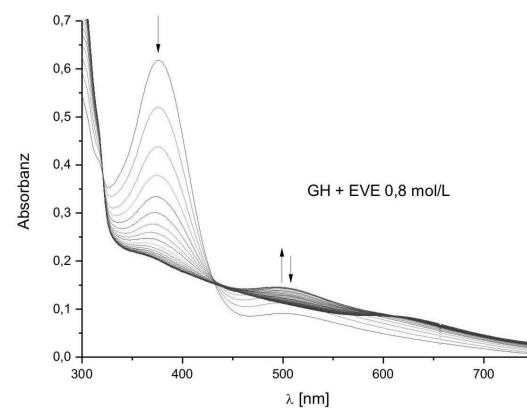
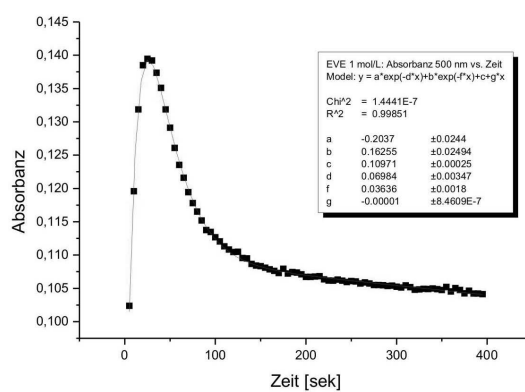
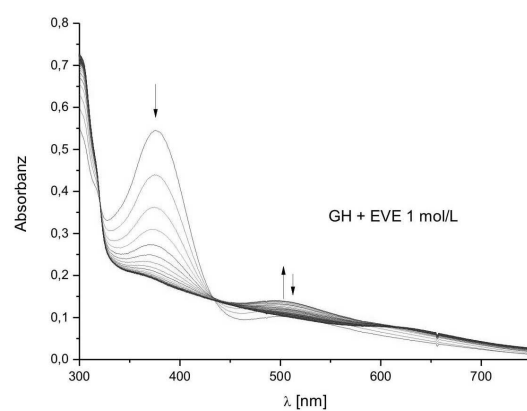
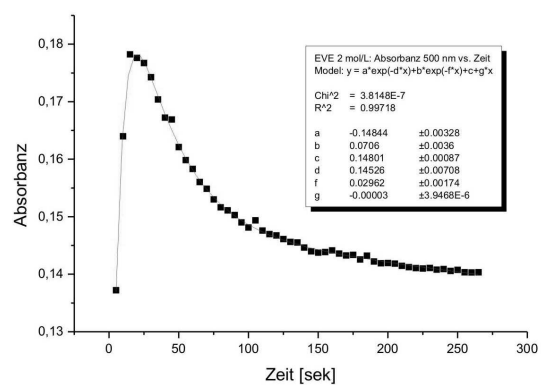
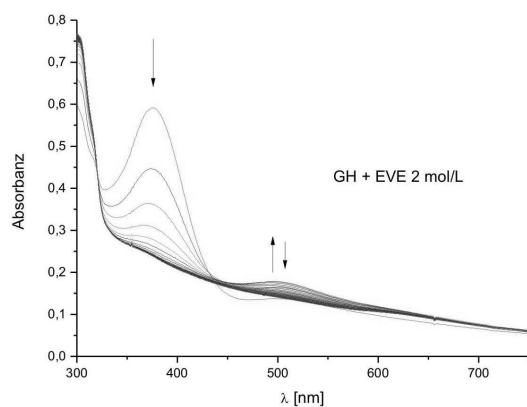


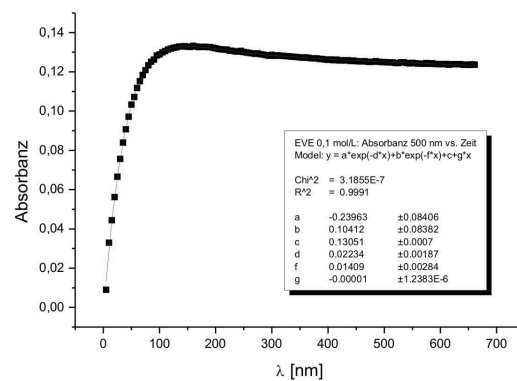
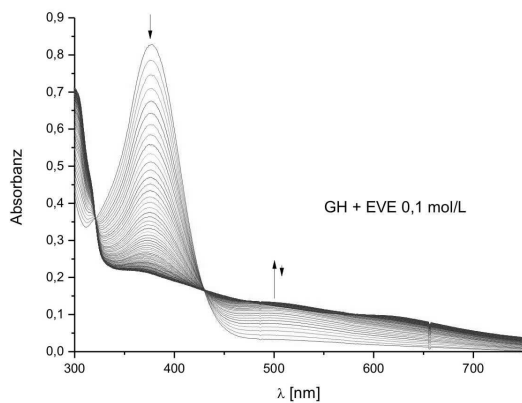
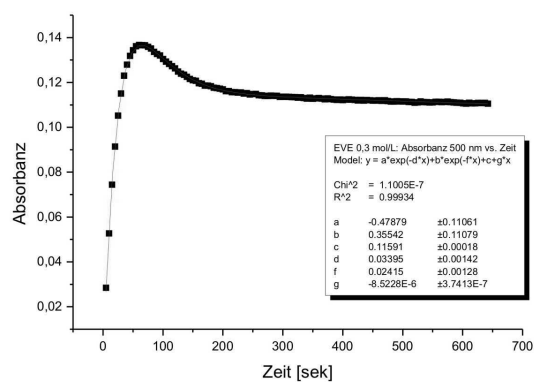
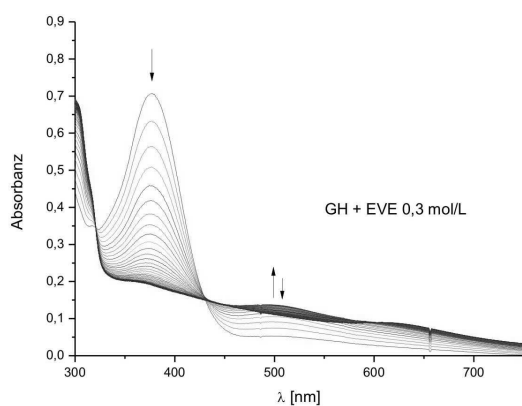
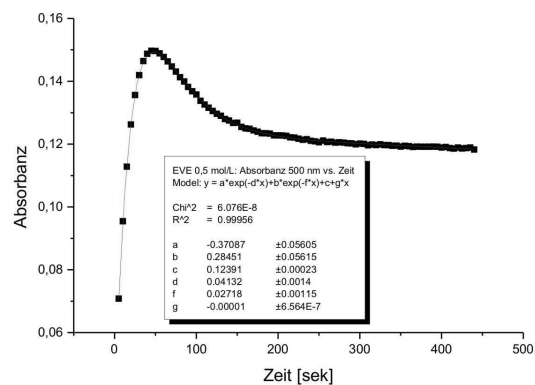
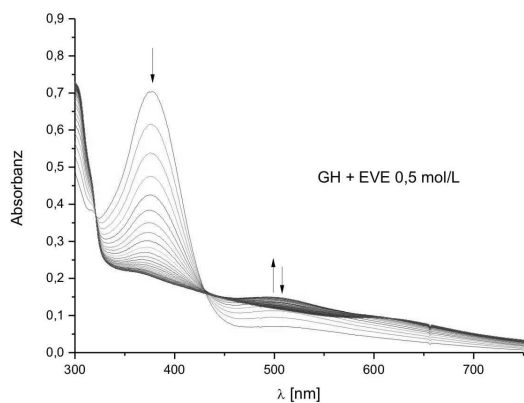


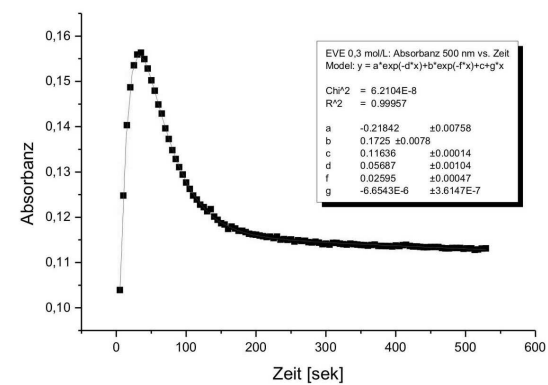
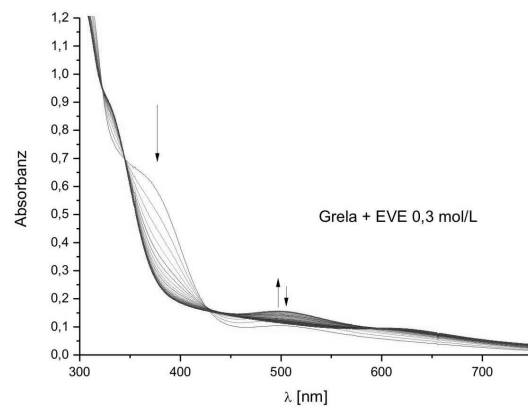
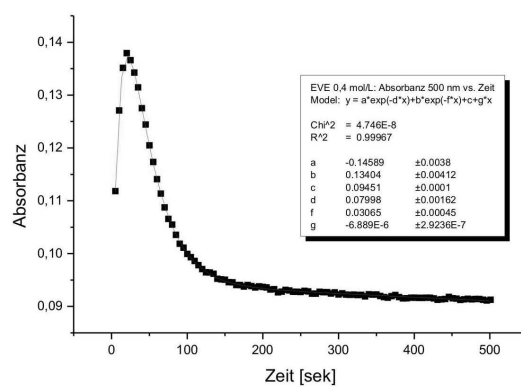
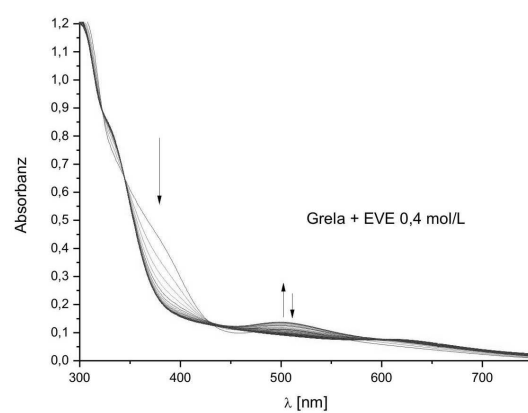
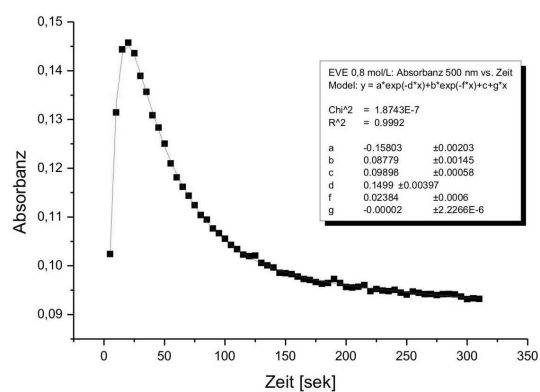
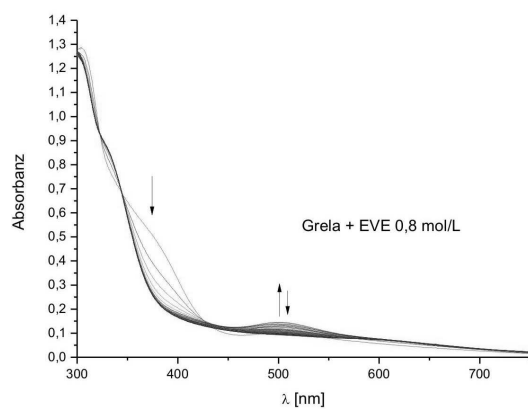


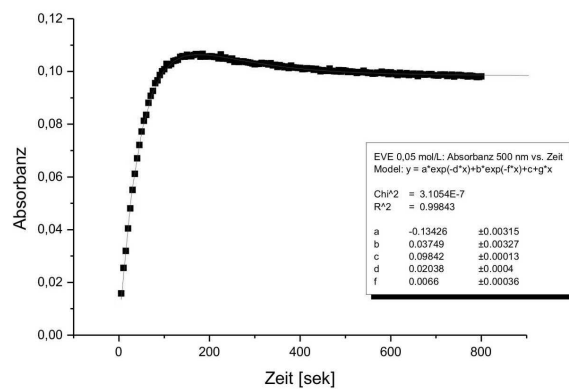
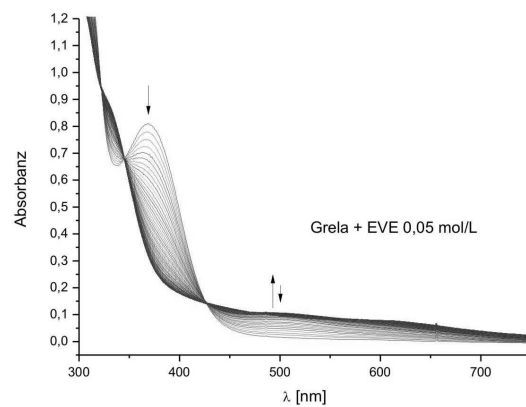
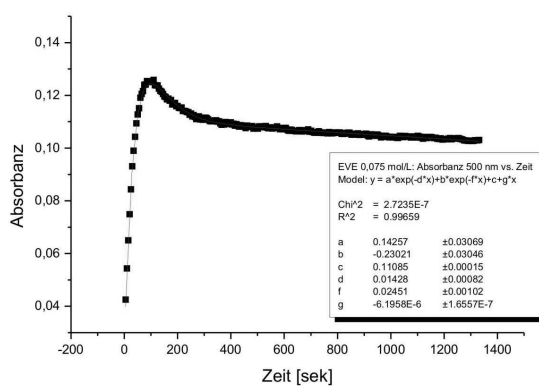
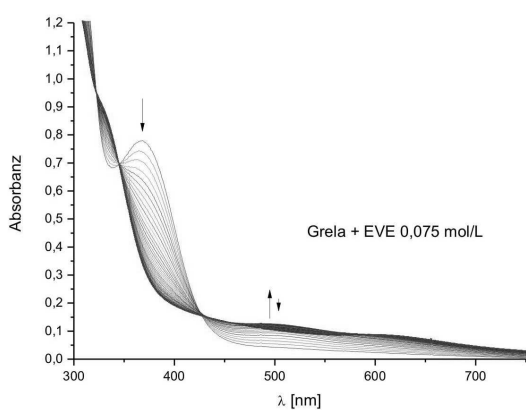
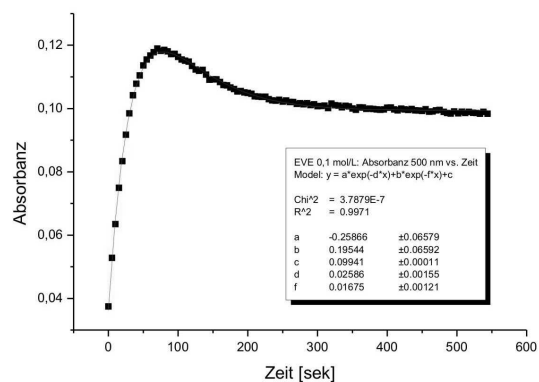
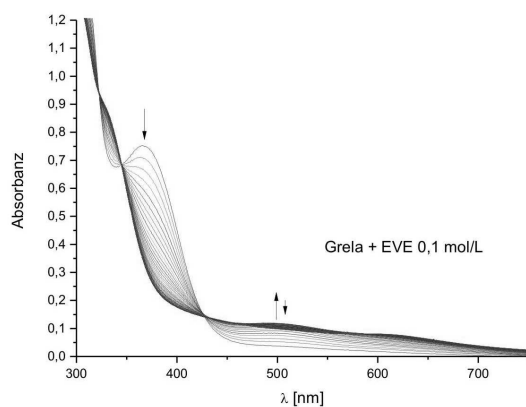


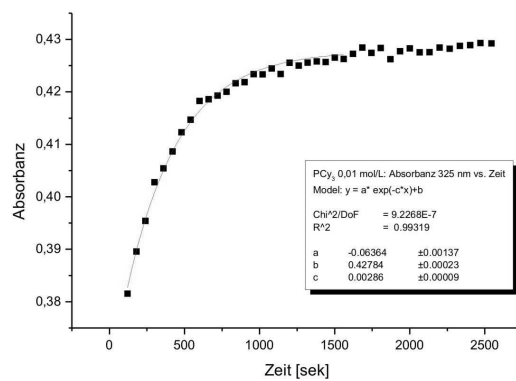
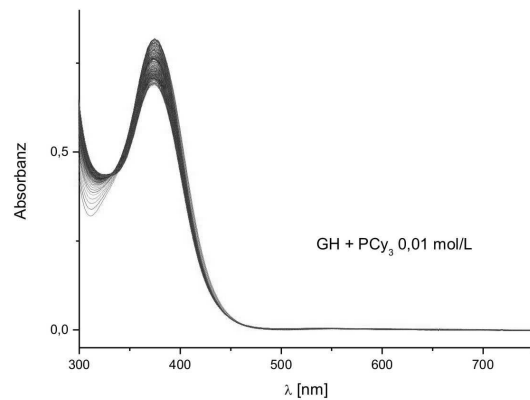
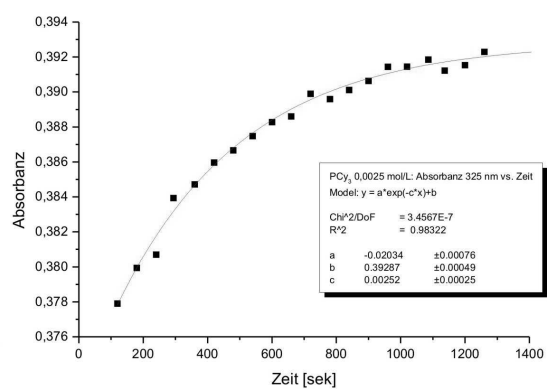
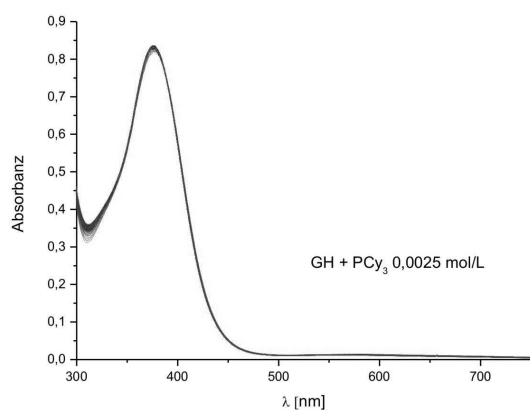
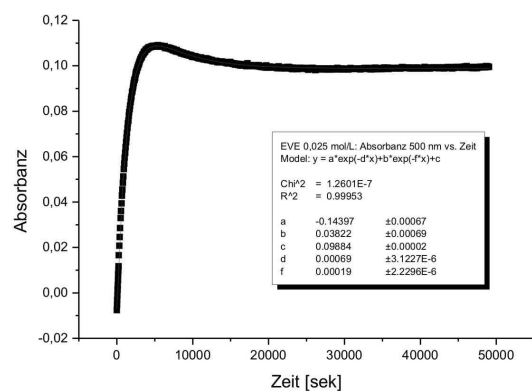
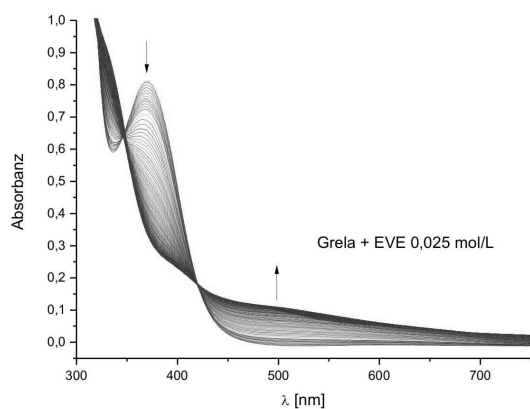


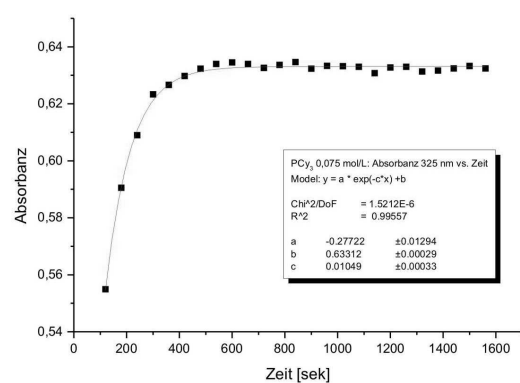
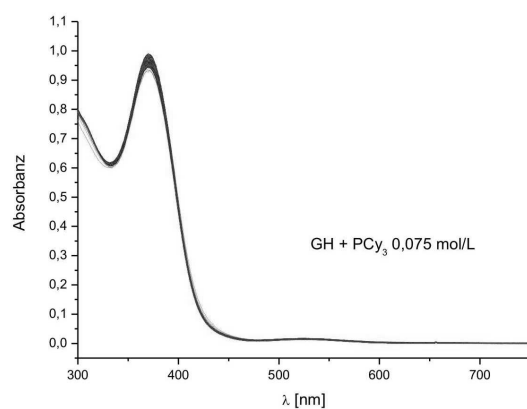
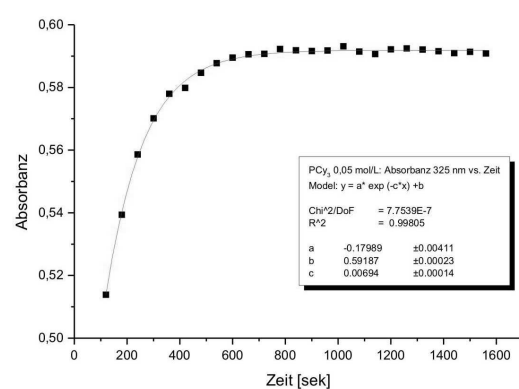
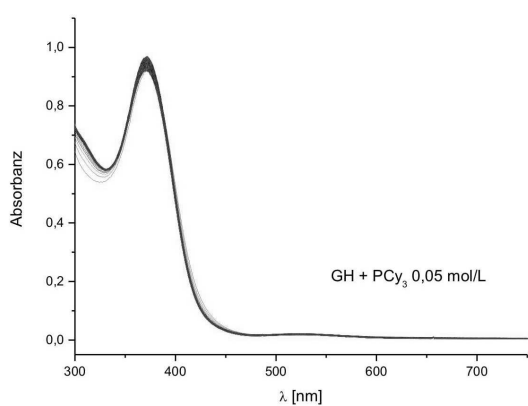
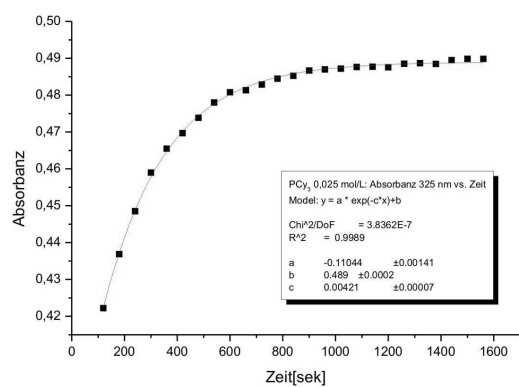
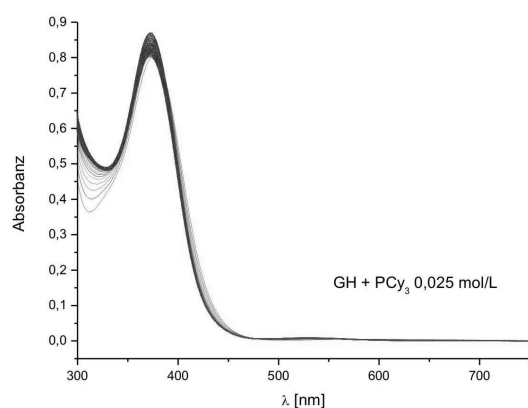


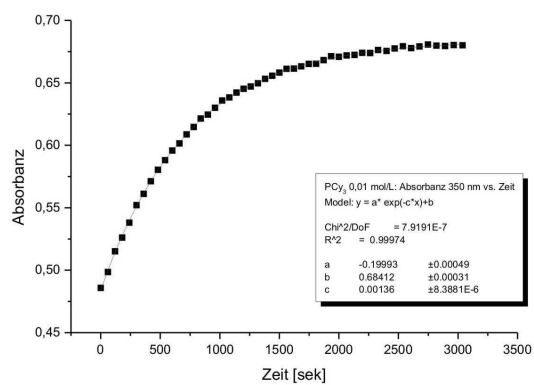
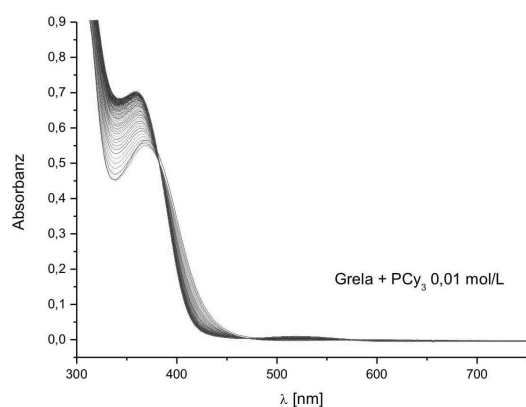
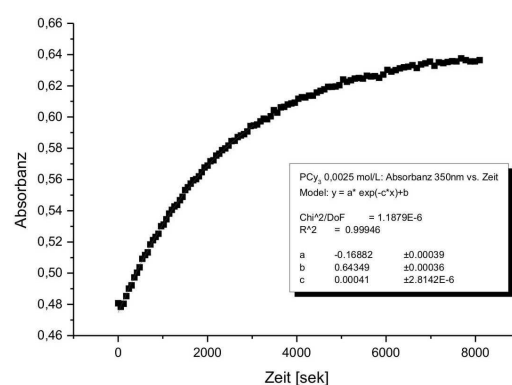
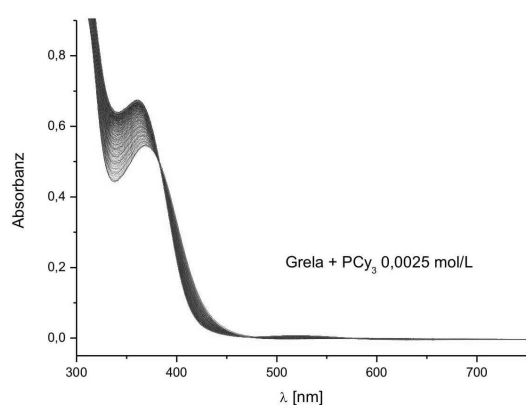
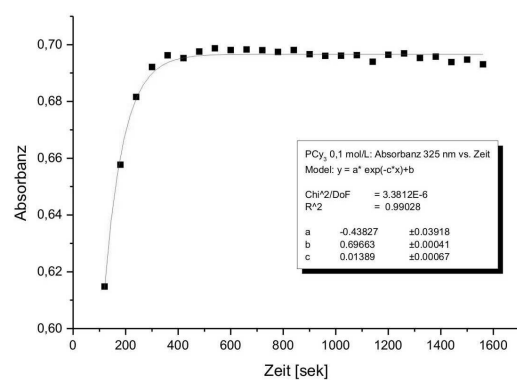
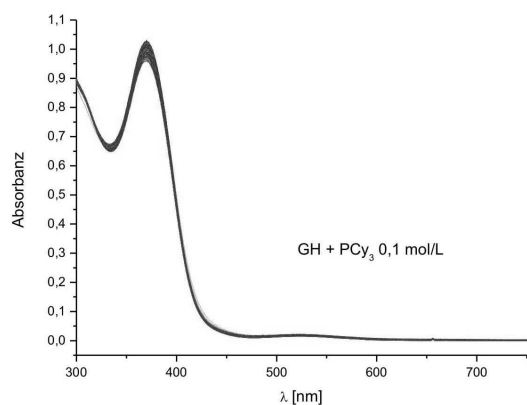


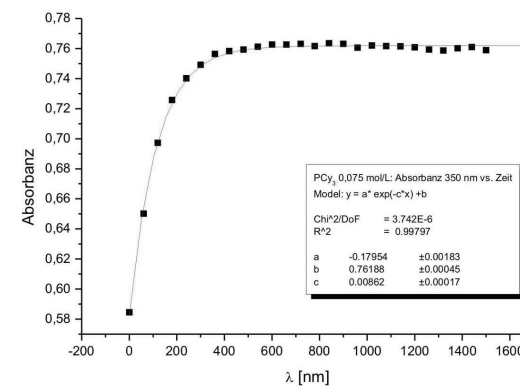
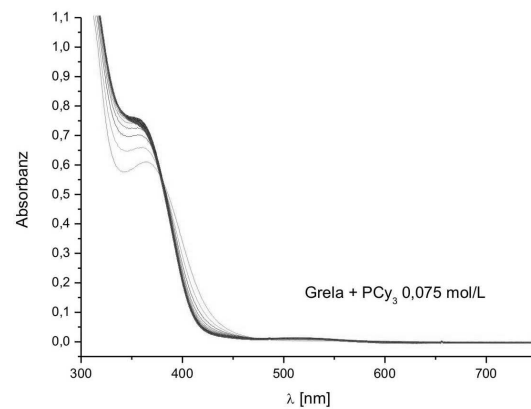
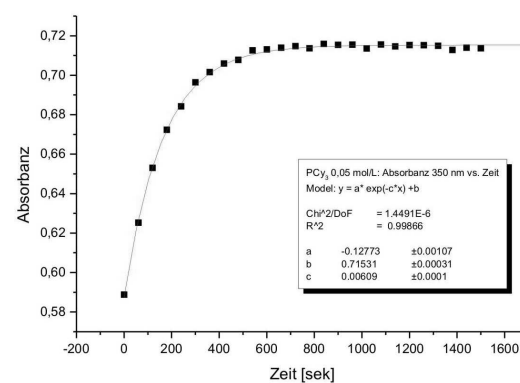
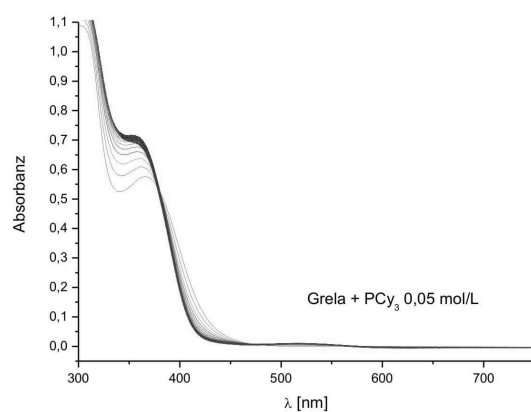
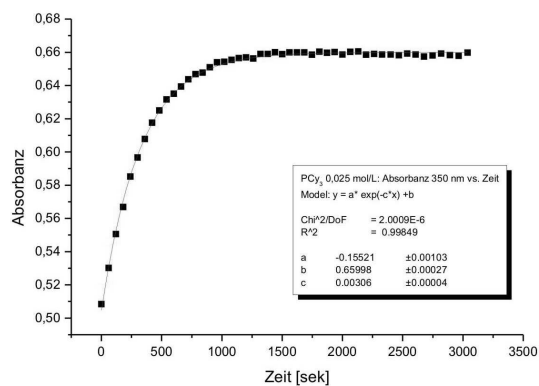
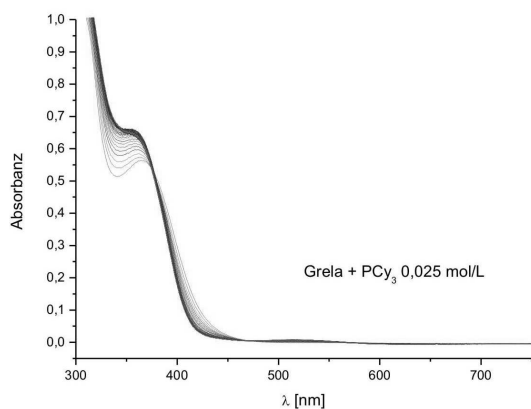




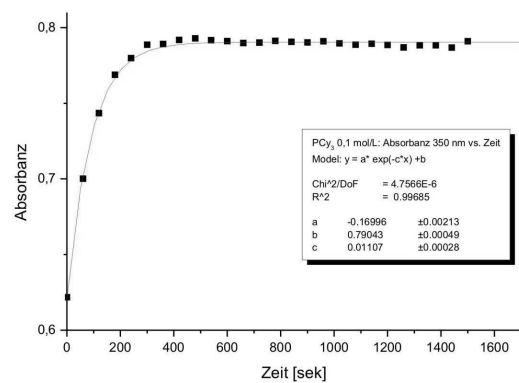
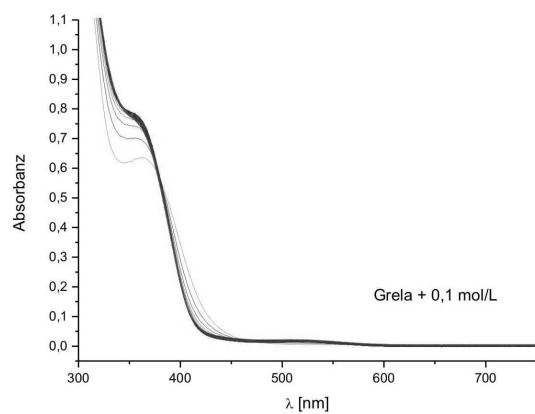








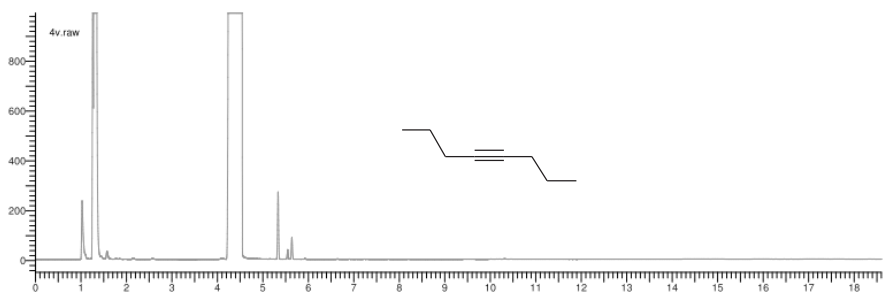
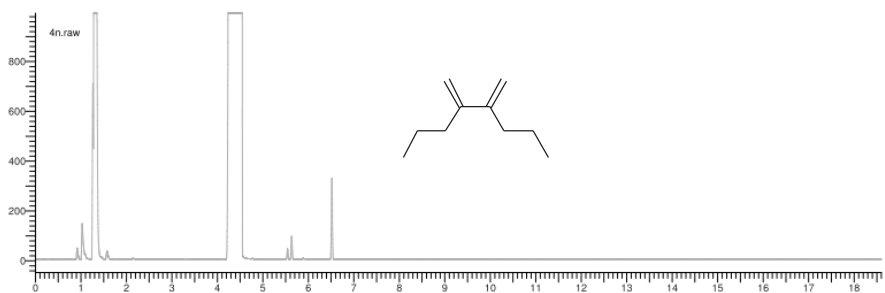
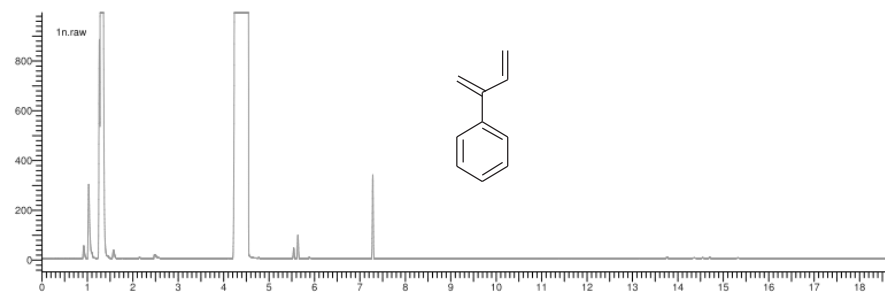


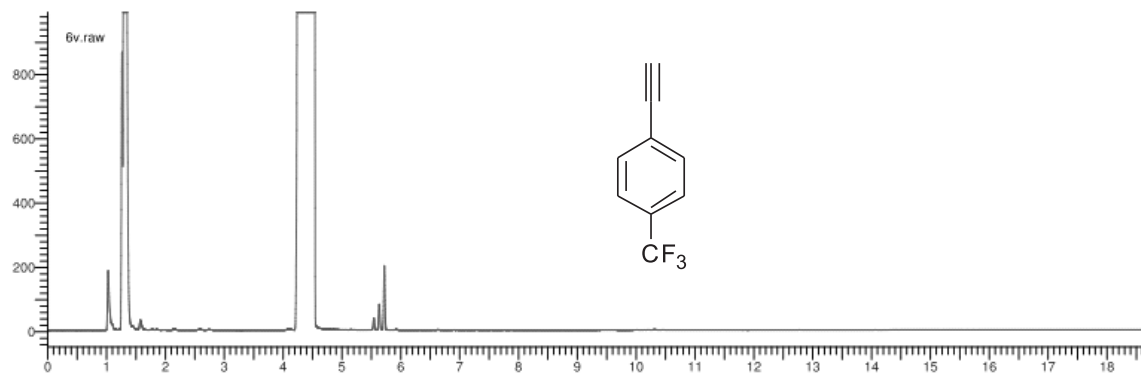
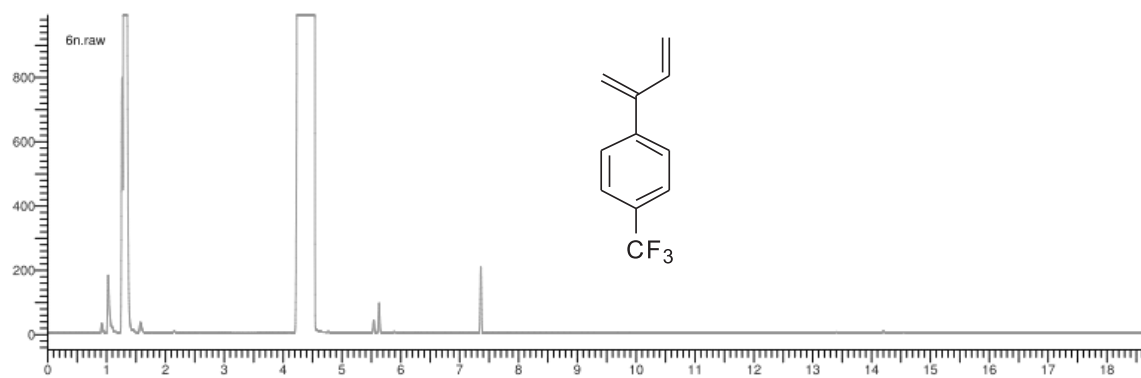
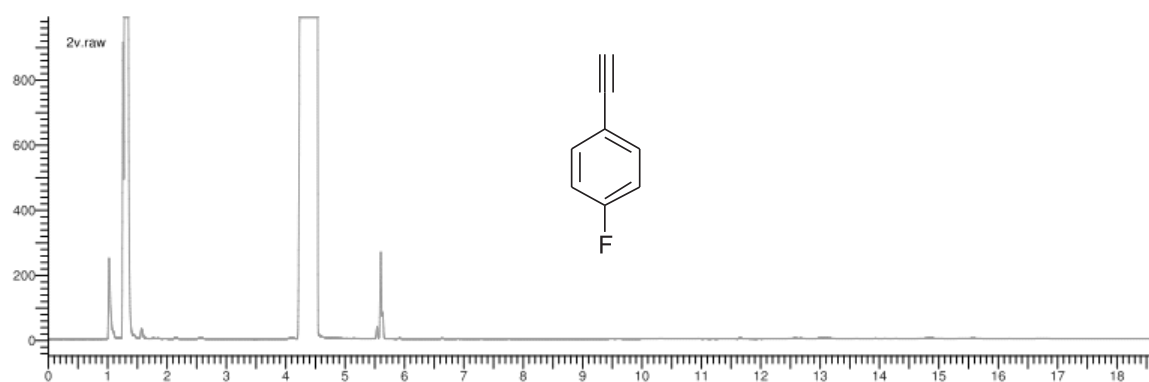
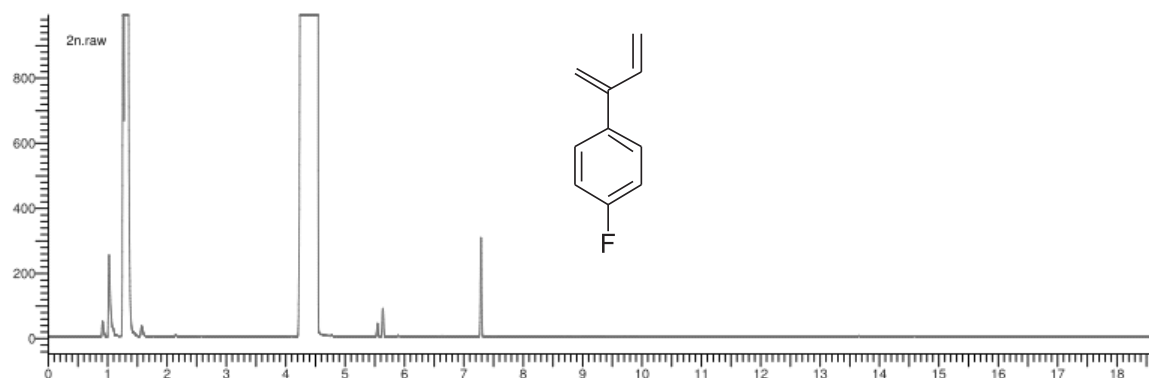


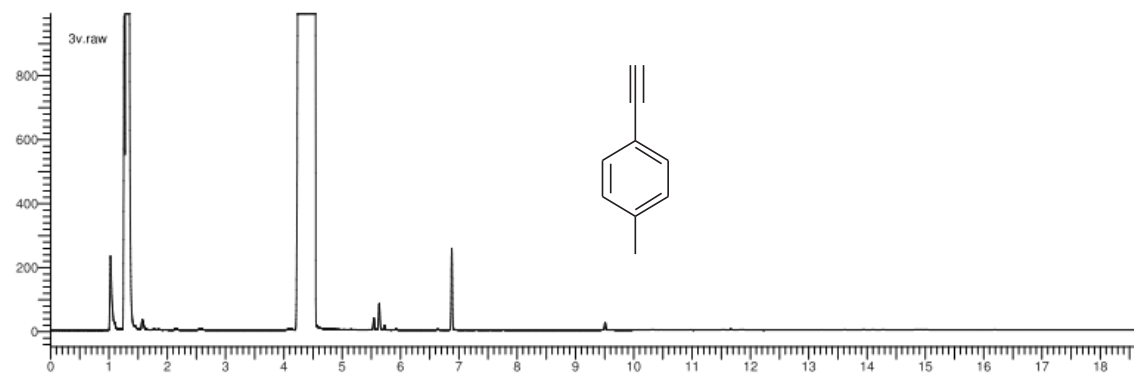
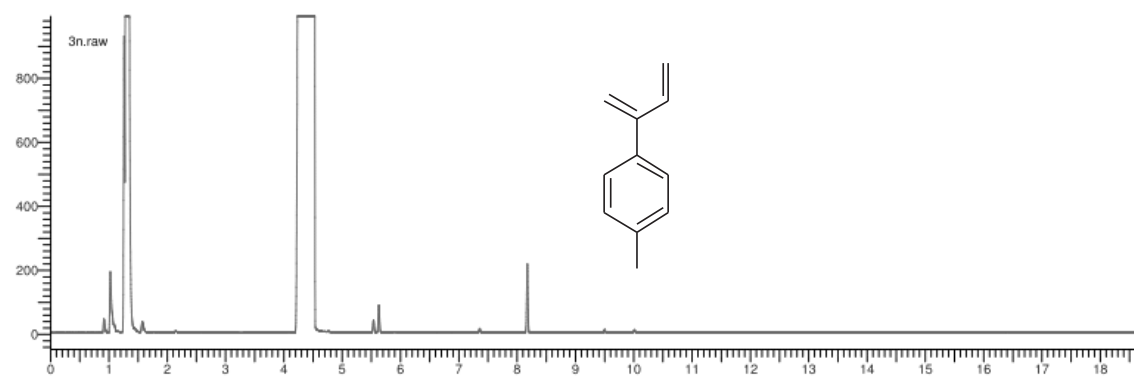
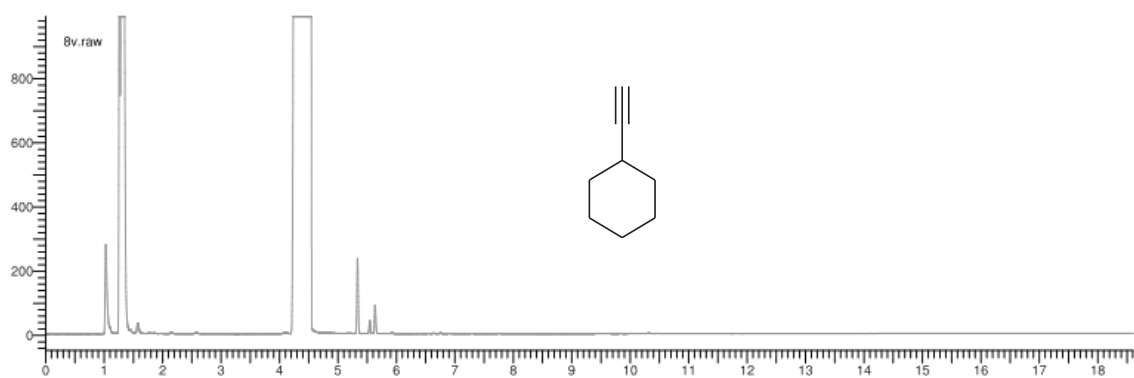
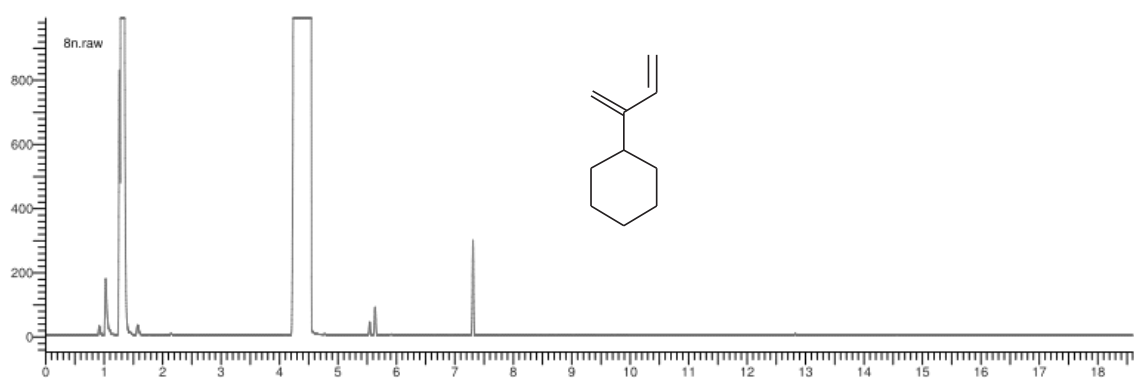
---

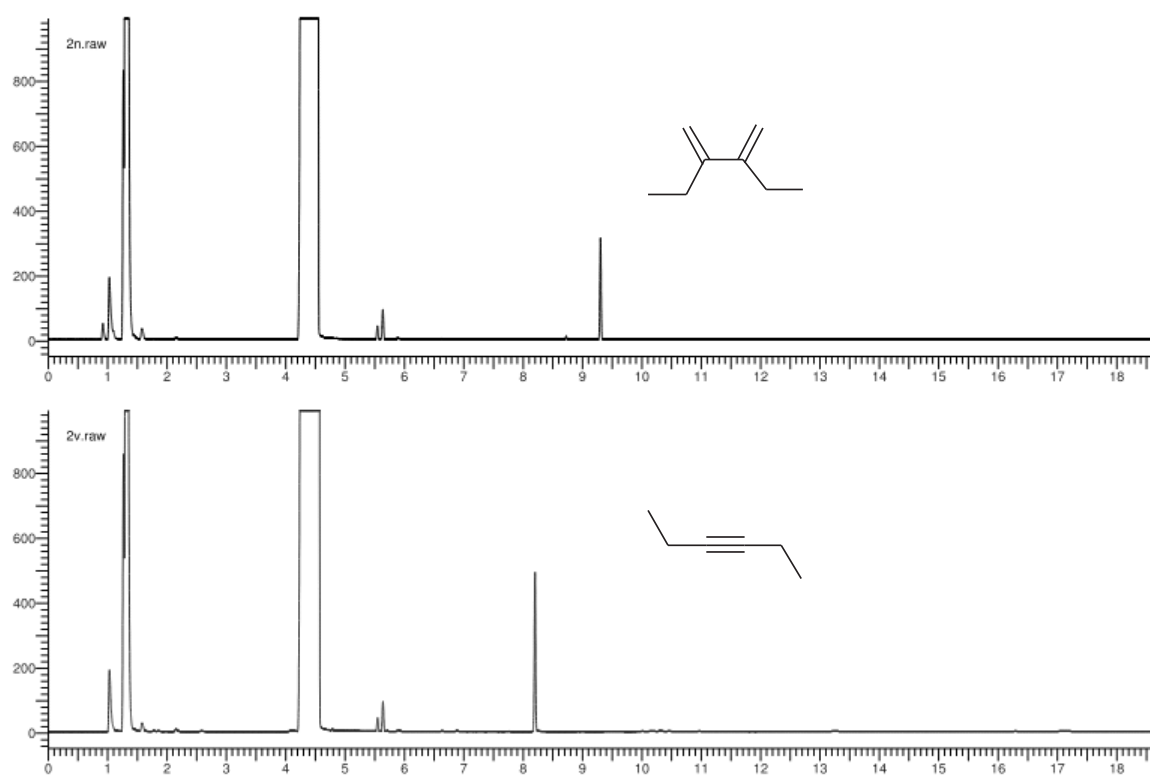
## D Gaschromatogramme - Kreuz-Enin-Metathese

---





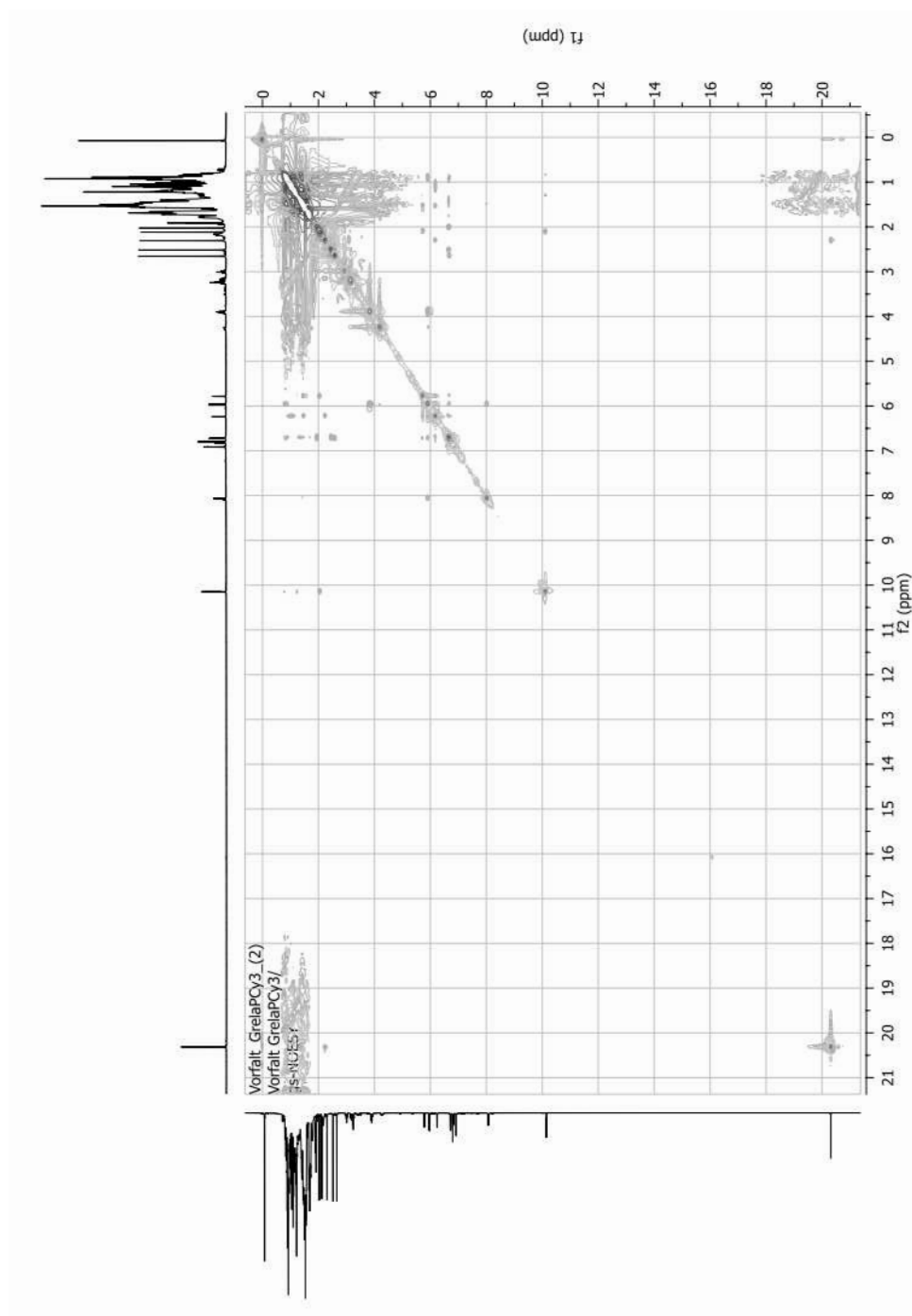


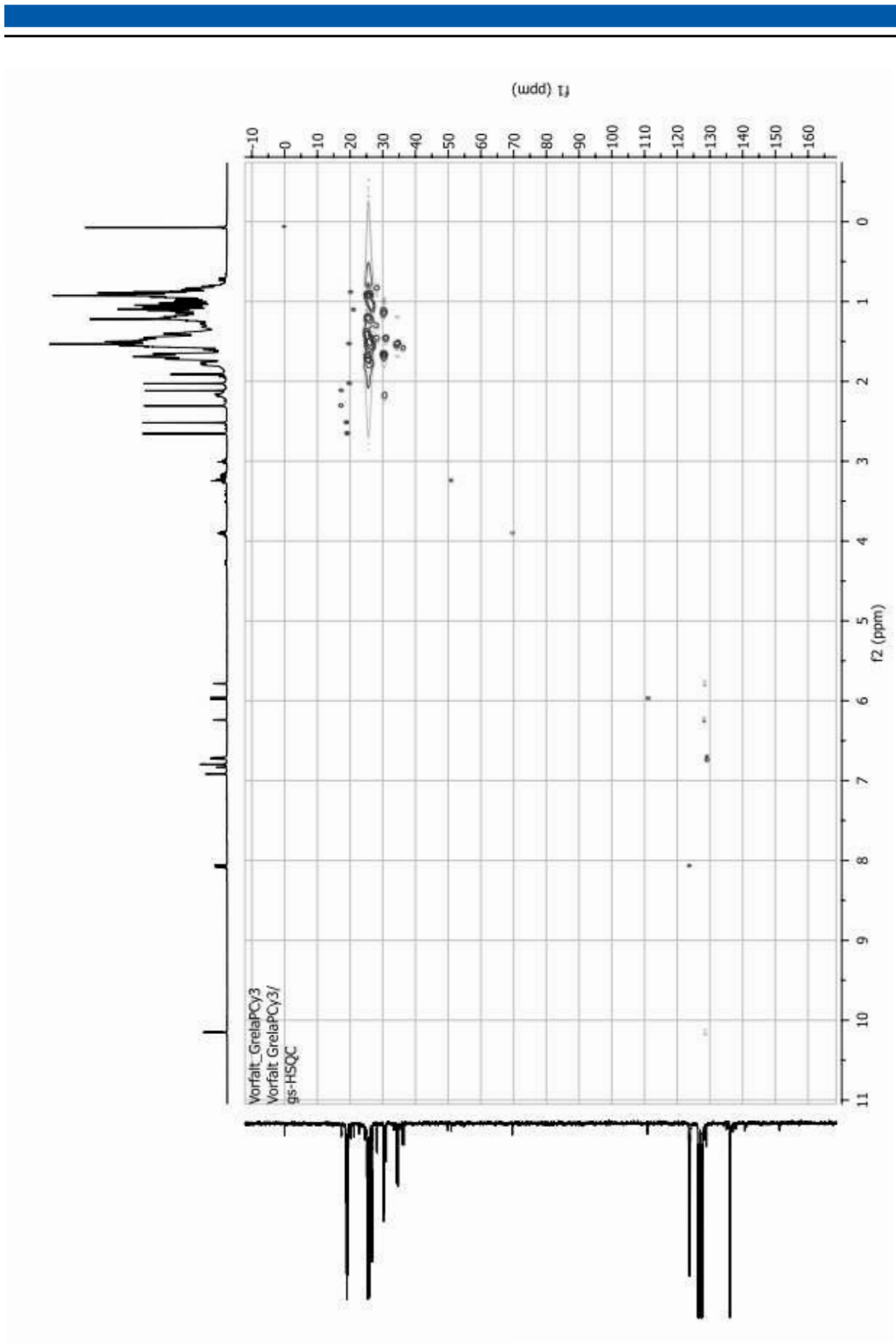


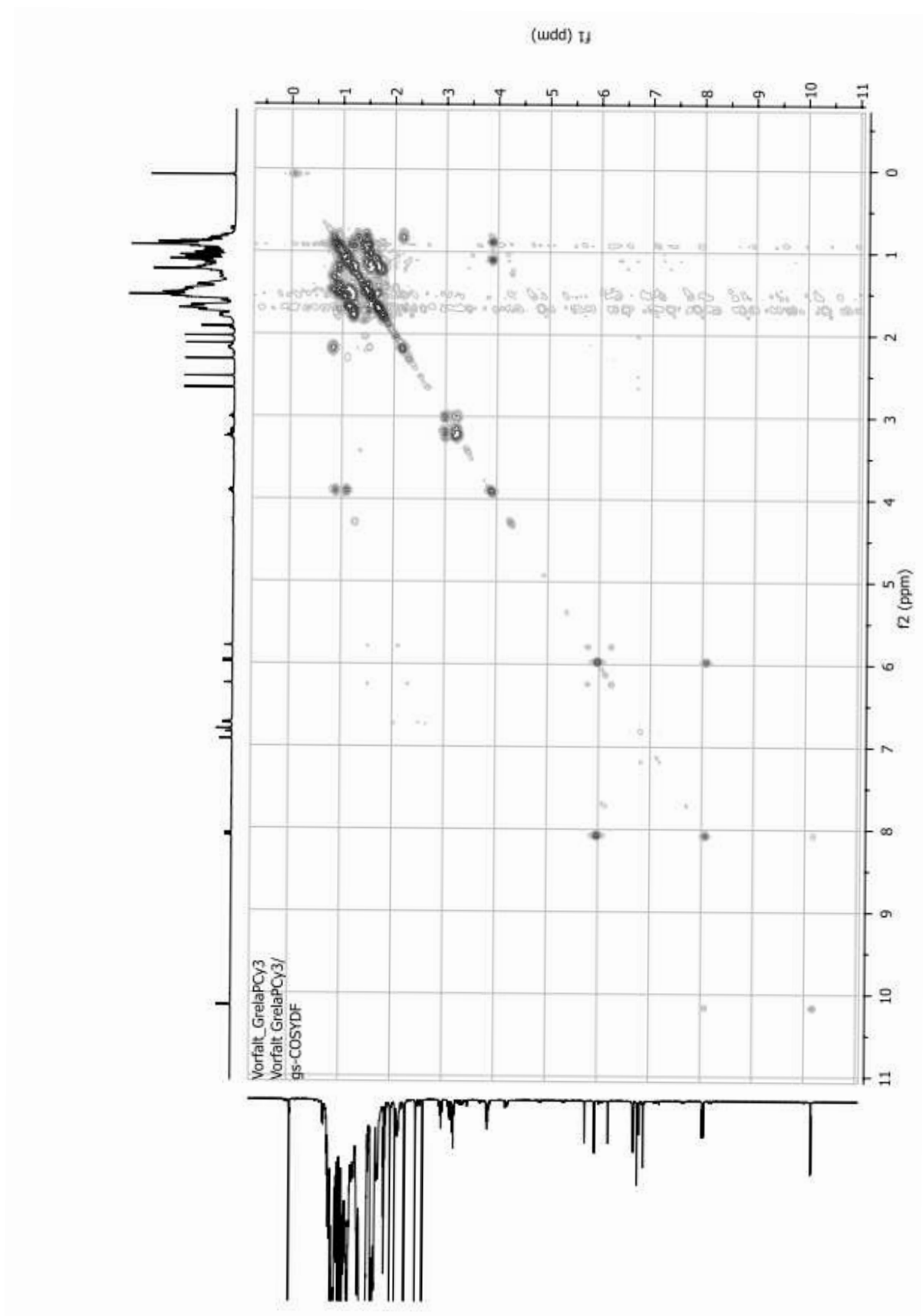
---

## E NMR-Daten für die Reaktion von Grela-Komplex 33 mit $\text{PCy}_3$

---









---

## Literaturverzeichnis

---

- [1] M. Röper, *Chem. Unserer Zeit* **2006**, 40, 126–135.
- [2] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1966–1971.
- [3] J. C. Mol, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 213, 39–45.
- [4] P P Company, *Hydrocarbon Processing* **1967**, 46, 232.
- [5] K. Ziegler, H. G. Gellert, Verfahren zur Herstellung von Aluminiumtrialkylen und Aluminialkylhydriden **1957**.
- [6] K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 545–553.
- [7] G. Natta, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 553–566.
- [8] H. S. Eleterio, Verfahren zur Polymerisation cyclischer, insbesondere mono-, bi- oder tricyclischer Olefine **1958**.
- [9] R. Banks, G. Bailey, *I&C Productresearch and Development* **1964**, 3, 170 – 173.
- [10] Y. Chauvin, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3824–3831.
- [11] N. Calderon, H. Y. Chen, K. W. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 8, 3327–3329.
- [12] C. P. Casey, T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7808–7809.
- [13] J. L. Hérrison, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1970**, 141, 161 – 176.
- [14] B. A. Dolgoplosk, K. L. Makovetsky, T. G. Golenko, Y. V. Korshak, E. I. Tinyakova, *Eur. Polym. J.* **1974**, 10, 901–904.
- [15] R. H. Grubbs, D. D. Carr, C. Hoppin, P. L. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3478–3483.
- [16] T. J. Katz, *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, 16, 283–317.
- [17] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 645.
- [18] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3611–3613.

- 
- [19] S. J. McLain, C. D. Wood, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4558–4570.
- [20] R. Schrock, S. Rocklage, J. Wengrovius, G. Rupprecht, J. Fellmann, *J. Mol. Catal.* **1980**, *8*, 73–83.
- [21] R. R. Schrock, R. T. DePue, J. Feldman, K. B. Yap, D. C. Yang, W. M. Davis, L. Park, M. DiMare, M. Schofield, *Organometallics* **1990**, *9*, 2262–2275.
- [22] J. Robbins, G. C. Bazan, J. S. Murdzek, M. B. O'Regan, R. R. Schrock, *Organometallics* **1991**, *10*, 2902–2907.
- [23] R. R. Schrock, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8141–8153.
- [24] R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875–3886.
- [25] H. H. Fox, R. R. Schrock, R. O'Dell, *Organometallics* **1994**, *13*, 635–639.
- [26] R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 4592–4633.
- [27] B. M. Novak, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 960–961.
- [28] G. C. Fu, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9856–9857.
- [29] B. M. Novak, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7542–7543.
- [30] J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674–2678.
- [31] M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247–2250.
- [32] L. Ackermann, A. Fürstner, T. Weskamp, F. J. Kohl, W. A. Herrmann, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4787–4790.
- [33] R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3845–3850.
- [34] R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3832–3844.
- [35] C. Samojłowicz, M. Bieniek, K. Grela, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3708–3742.
- [36] S. F. Martin, J. M. Humphrey, A. Ali, M. C. Hillier, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 866–867.
- [37] T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2416–2419.

- 
- [38] P. S. Skell, S. R. Sandler, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2024–2025.
- [39] K. Oefele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42–P43.
- [40] H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154.
- [41] A. J. Arduengo, M. Kline, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9704–9705.
- [42] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 2162–2187.
- [43] N. Marion, S. P. Nolan, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1440–1449.
- [44] E. Peris, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2239–2246.
- [45] E. Colacino, J. Martinez, F. Lamaty, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 726–764.
- [46] N. S. Antonova, J. J. Carbo, J. M. Poblet, *Organometallics* **2009**, *28*, 4283–4287.
- [47] H. Jacobsen, A. Correa, A. Poater, C. Costabile, L. Cavallo, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 687–703.
- [48] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [49] W. Strohmeier, F.-J. Müller, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2812–2821.
- [50] A. R. Chianese, A. Kovacevic, B. M. Zeglis, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2004**, *23*, 2461–2468.
- [51] S. Leuthäuser, Dissertation, Technische Universität Darmstadt **2007**.
- [52] S. Leuthäuser, D. Schwarz, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7195–7203.
- [53] A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *39*, 3012–3043.
- [54] K. Grela, S. Harutyunyan, A. Michrowska, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4210–4212.
- [55] A. Michrowska, R. Bujok, S. Harutyunyan, V. Sashuk, G. Dolgonos, K. Grela, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9318–9325.
- [56] R. Castarlenas, C. Vovard, C. Fischmeister, P. H. Dixneuf, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4079–4089.
- [57] F. Boeda, H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2008**, 2726–2740.
- [58] H. Wakamatsu, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 832–834.
- [59] H. Wakamatsu, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2509–2511.

- 
- [60] T.-L. Choi, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1785–1788.
- [61] M. Dunbar, S. Balof, L. LaBeaud, B. Yu, A. Lowe, E. Valente, H.-J. Schanz, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12435–12446.
- [62] J. J. Van Veldhuizen, S. B. Garber, J. S. Kingsbury, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4954–4955.
- [63] M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543–6554.
- [64] J. S. Kingsbury, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4510–4517.
- [65] S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168–8179.
- [66] M. Bieniek, A. Michrowska, D. Usanov, K. Grela, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 806–818.
- [67] J. M. Berlin, K. Campbell, T. Ritter, T. W. Funk, A. Chlenov, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1339–1342.
- [68] D. Rost, M. Porta, S. Gessler, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 5968–5971.
- [69] T. M. Trnka, J. P. Morgan, M. S. Sanford, T. E. Wilhelm, M. Scholl, T.-L. Choi, S. Ding, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2546–2558.
- [70] K. Denk, P. Sirsch, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649*, 219–224.
- [71] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823–840.
- [72] S. H. Hong, A. G. Wenzel, T. T. Salguero, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7961–7968.
- [73] R. Dorta, R. K. III, S. Nolan, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 917–920.
- [74] A. Furstner, O. R. Thiel, L. Ackermann, H.-J. Schanz, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2204–2207.
- [75] I. C. Stewart, T. Ung, A. A. Pletnev, J. M. Berlin, R. H. Grubbs, Y. Schrodi, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1589–1592.
- [76] I. C. Stewart, C. J. Douglas, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 441–444.
- [77] D. Rix, F. Caijo, I. Laurent, F. Boeda, H. Clavier, S. P. Nolan, M. Mauduit, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4225–4228.
- [78] H. Clavier, S. Nolan, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8029–8036.

- 
- [79] A. D'Annibale, L. Ciaralli, M. Bassetti, C. Pasquini, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 6067–6074.
- [80] V. Sashuk, L. Peeck, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 3983–3993.
- [81] K. Tonogaki, M. Mori, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 2235–2238.
- [82] J. A. Smulik, S. T. Diver, *Org. Lett.* **2000**, 2, 2271–2274.
- [83] J. A. Smulik, A. J. Giessert, S. T. Diver, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 209–211.
- [84] T. Kitamura, Y. Sato, M. Mori, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 678–693.
- [85] V. Sashuk, K. Grela, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 257, 59–66.
- [86] C. S. Poulsen, R. Madsen, *Synthesis* **2003**, 1, 0001–0018.
- [87] A. Fürstner, L. Ackermann, B. Gabor, R. Goddard, C. W. Lehmann, R. Mynott, F. Stelzer, O. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3236–3253.
- [88] S. T. Diver, A. J. Giessert, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1317–1382.
- [89] M. Mori, N. Sakakibara, A. Kinoshita, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 6082–6083.
- [90] B. F. Straub, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 6129–6132.
- [91] C. Adlhart, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3496–3510.
- [92] T. Förster, *Ann. Phys.* **1948**, 437, 55–75.
- [93] M. S. T. Gonsalves, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 190–212.
- [94] M. Parsons, B. Vojnovic, S. Ameer-Beg, *Biochem. Soc. Trans.* **2004**, 32, 431–433.
- [95] J. P. Stambuli, S. R. Stauffer, K. H. Shaughnessy, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2677–2678.
- [96] R. N. Atkinson, L. Moore, J. Tobin, S. B. King, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 3467–3475.
- [97] S. M. Hansen, F. Rominger, M. Metz, P. Hofmann, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 557–566.
- [98] A. H. Hoveyda, D. G. Gillingham, J. J. V. Veldhuizen, O. Kataoka, S. B. Garber, J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 3–8.
- [99] M. Gatti, L. Vieille-Petit, X. Luan, R. Mariz, E. Drinkel, A. Linden, R. Dorta, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9498–9499.
- [100] P. E. Romero, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5032–5033.

- 
- [101] E. F. van der Eide, P. E. Romero, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4485–4491.
- [102] C. N. Rowley, E. F. van der Eide, W. E. Piers, T. K. Woo, *Organometallics* **2008**, *27*, 6043–6045.
- [103] A. Goeta, M. M. Salter, H. Shah, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 3582–3599.
- [104] L.-Z. Dai, M.-J. Qi, Y.-L. Shi, X.-G. Liu, M. Shi, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3191–3194.
- [105] M. A. Brodney, M. L. Cole, J. A. Freemont, S. Kyi, P. C. Junk, A. Padwa, A. G. Riches, J. H. Ryan, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 1939–1943.
- [106] K. Ota, S. I. Lee, J.-M. Tang, M. Takachi, H. Nakai, T. Morimoto, H. Sakurai, K. Kataoka, N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15203–15211.
- [107] D. Rix, H. Clavier, Y. Coutard, L. Gulajski, K. Grela, M. Mauduit, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5397–5405.

Tim Vorfalt  
An den Krautgärten 3-5  
65760 Eschborn

07.04.2010

### **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Tim Vorfalt

Tim Vorfalt  
An den Krautgärten 3-5  
65760 Eschborn

07.04.2010

### **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Tim Vorfalt



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

|                    |  |
|--------------------|--|
| Name, Vorname      | Vorfalt, Tim                             |
| Adresse            | An den Krautgärten 3-5<br>65760 Eschborn |
| Geburtsdatum, -ort | 25.01.1979 Rüsselsheim                   |
| Familienstand      | ledig                                    |

## Promotion

|                   |   |
|-------------------|---|
| 05/2010           | <b>voraussichtlicher Abschluss der Promotion (Dr.-Ing.)</b>   |
| 04/2010           | <b>Abgabe der Dissertation</b>  |
| 04/2006 - 03/2010 | <b>Praktischer Teil der Dissertation</b> unter der Leitung von Prof. Dr. H. Plenio, Technische Universität Darmstadt im Fachgebiet Anorganische Chemie.<br>Titel der Doktorarbeit: Olefinmetathese - Synthese und Mechanismus von Ruthenium-NHC Komplexen |

## Studium

|                   |  |
|-------------------|--|
| 03/2006           | <b>Diplom (Dipl.-Ing.)</b> , Fachbereich Chemie, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt.<br>Titel der Diplomarbeit: Cavitanden mit schwefelhaltigen funktionellen Gruppen |
| 04/2000 - 06/2005 | <b>Chemiestudium</b> , Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, Schwerpunkte organische und physikalische Chemie.  |

## Zivildienst

|                   |  |
|-------------------|--|
| 10/1998 - 11/1999 | <b>Zivildienst</b> , Orthopädische Universitätsklinik , Frankfurt. |
|-------------------|--|

## Schul Ausbildung

|                   |   |
|-------------------|---|
| 06/1998           | <b>Abitur</b>                             |
| 08/1989 - 06/1998 | <b>Max-Planck-Gymnasium</b> , Rüsselsheim |
| 08/1985 - 06/1989 | <b>Grundschule</b> , Bischofsheim         |

Eschborn, 07.04.2010